

การจำลองการผลิตไฮโดรเจนจากการประมวลผลปั๊มน้ำมันด้วยไอน้ำแบบห่วงโซ่มี
ที่ส่งเสริมด้วยการคุ้ดซับ

นายศุภสิน วุฒิกูลภักดี รหัสประจำตัว 5701031612054

ปริญญาในพนธน์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
ปีการศึกษา 2560
ลิขสิทธิ์ของคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ชื่อ	:	นายศุภสิน วุฒิกุลภักดี
ชื่อปริญญาบัณฑิต	:	การจำลองการผลิตไฮโดรเจนจากการบخارปมีเทน ด้วยไอน้ำแบบห่วงเครมีที่ส่งเสริมด้วยการดูดซับ
ภาควิชา	:	วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญา		
นิพนธ์	:	ผศ.ดร.สุวิมล วงศ์สกุลเกรียง
ปีการศึกษา	:	2560

(ปริญญาบัณฑิตมีจำนวนทั้งสิ้น 59 หน้า)

ปริญญาบัณฑิตนี้ใช้การวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์เพื่อศึกษา จำลอง วิเคราะห์ เพิ่มประสิทธิภาพ ปรับปรุง และพัฒนารูปแบบการปรับเปลี่ยนต่าง ๆ ให้กระบวนการบخارปมีเทนโดยมีห่วงเครมีและส่งเสริมด้วยการดูดซับ เพื่อหาสาเหตุที่เหมาะสมของแต่ละชุดการปรับเปลี่ยนในกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบนี้ อิทธิพลของตัวแปรอิสระ ได้แก่ อุณหภูมิของเตาบخار (T_{ox}) อุณหภูมิของเตาออกไซด์ (T_{oxr}) อุณหภูมิของเตาเผาปุน (T_{ccr}) อัตราการไหลของคิวปริกอออกไซด์ (CuO) อัตราส่วนการแบ่งก๊าซมีเทนไปยังเตาบخار และอื่น ๆ ถูกสังเกตและวิเคราะห์ที่ความดันกระบวนการ 1 บรรยากาศ เพื่อประเมินตัวแปรต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพของกระบวนการ ยกตัวอย่างเช่น อัตราการผลิตไฮโดรเจน ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจน อัตราการใช้ก๊าซมีเทน ความบริสุทธิ์ของไนโตรเจน อัตราการปล่อย CO_2 และสมดุลพลังงาน ของกระบวนการ ตัวเร่งปฏิกิริยาของการจำลองนี้คือนิเกลออกไซด์ (NiO) และคิวปริกอออกไซด์ (CuO) มาพร้อมกับแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งเป็นตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ วัตถุดิบคือ มีเทนบริสุทธิ์ร้อยละ 100 จำนวน 1 กิโลเมตรต่อวินาที และ ไอน้ำเดือดยิ่งวดที่ 150 องศาเซลเซียส 1 บรรยากาศ จำนวน 3 กิโลเมตรต่อวินาที ชุดปรับเปลี่ยนแปลงทั้งหมดของกระบวนการจะถูกແรพันตามอุณหภูมิบخارปมีเทนและอุณหภูมิออกไซด์ที่ 450-900 องศาเซลเซียสและ

อัตราการไหลของแคลเซียมออกไซด์และทองแดงจะอยู่ระหว่าง 0-1.5 กิโลเมตรต่อวินาที (แยกกัน) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาถึงผลของคิวปริกออกไซด์ส่วนเกิน โดยค้นพบแล้วว่าทองแดงส่วนเกินทำให้มีเห็นเกิดการเผาไหม้แทนการปฏิรูป จากผลการจำลอง กระบวนการที่เหมาะสมที่สุดคือกระบวนการแยกก้าชมีเทนบางส่วนไปเผา (กรณี C) โดยมีอุณหภูมิปฏิรูปและอุณหภูมิออกซิไดซ์ที่ 540 องศาเซลเซียส ความดันกระบวนการที่ 1 บรรยายกาศและอัตราส่วนมีเทนที่แยกไปยังเตาปฏิรูปเป็น 0.74 (ดูมวลสารใหม่แล้ว) ทำให้ได้ไฮโดรเจนจากที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 97.48 เป็นจำนวนสูงสุด 2.48444 กิโลเมตรต่อวินาที มีประสิทธิภาพทางปริมาณสารสัมพันธ์ ร้อยละ 83.93 แปลงมีเทนไดร์ร้อยละ 97.40 ปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 0.97253 กิโลเมตรต่อวินาที ในโทรศัพท์ร้อยละ 99.94 เหลือค่าพลังงานพื้นฐานที่สมดุล -4.94 เมกะวัตต์ และเหลือค่าพลังงานขั้นสูงที่สมดุล -100 เมกะวัตต์ ในแห่งของทองแดงเมื่อเทียบกับนิกเกิล ซึ่งได้รับการยืนยันจากการคายความร้อนทั้งสองด้านของปฏิกิริยาตือกซ์ใน การผลิตไฮโดรเจน พบว่า คิวปริกออกไซด์ (CuO) จะสามารถออกซิไดซ์มีเทนได้ดีกว่านิกเกิลออกไซด์ (NiO) ซึ่งมีกระบวนการออกซิเดชันเพียงอย่างเดียวที่คายความร้อน ภายในการกระบวนการเดียวกัน นอกจากนี้ ตัวแปรประสิทธิภาพของแต่ละกระบวนการมีพัฒนาการแตกต่างกันไปตามความแปรปรวนของตัวแปรอิสระและรูปแบบของการกระบวนการ ทำให้เกิดความแตกต่างของสภาพที่เหมาะสมในการผลิต 'ไฮโดรเจน'

คำสำคัญ : การผลิตไฮโดรเจน, รีฟอร์มิ่ง, การปฏิรูปไอน้ำ, การจำลองกระบวนการ, การส่งเสริมด้วยการดูดซับ, มีเทน, เคมีคลูปปิ้ง, ห่วงเคมี

Name : Supasin Wuthikulphakdi
Project Title : Simulation of hydrogen production from sorption-enhanced chemical looping steam methane reforming
Major Field : Chemical Engineering, Faculty of Engineering
King Mongkut's University of Technology North
Bangkok
Project Advisor: Asst. prof. Dr. Suwimol Wongsakulphasach
Academic Year: 2017

(Total 59 Pages)

This thesis, using thermodynamic analysis, aims to study, simulate, analyze, optimize, improve and develop modifications for the sorption enhanced chemical looping steam reforming process, to find the optimal conditions for each modification in the hydrogen production. The influence of independent variables such as the reformer temperature (T_{rfr}), oxidizer temperature (T_{oxr}), calcinator temperature (T_{ccr}), the cupric oxide (CuO) flowrates, the methane split ratio to the reformer, and others were also observed and analysed at 1 atm. process pressure, to evaluate for process performance variables, for instance, the hydrogen output, the hydrogen purity, the methane conversion, the nitrogen purity, the CO₂ emission, and the process energy balance. The catalysts of this simulation are Nickel Oxide (NiO) and Cupric Oxide (CuO) coming along with Calcium Oxide (CaO) as the carbon dioxide adsorbent. The feedstocks are 1 kmol/s (kilomoles / second) of 100% pure methane and 3 kmol/s of 150°C, 1 atm. superheated steam. All process modifications are varied by the reforming and oxidizing temperatures of 450-900 °C and the calcium oxide and copper tear stream flowrate between 0-1.5 kmol/s each. The effects of excess cupric oxide are also studied, founding out that excess copper causes methane to combust, instead of reforming. Based on the simulation results, the most optimal process is the splitting methane process (Case C),

with the reforming and oxidation temperature of 540 ° C, the process pressure of 1 atm., and the split fraction to the reformer of 0.74, giving the maximum hydrogen production of 2.48444 kmol/s of 97.4761% pure hydrogen with 83.9338% stoichiometric efficiency, 97.3961% methane conversion, 0.97253 kmol/s carbon dioxide, 99.94% pure nitrogen, the balanced fundamental plantwide energy balance of -4.94 MW surplus and the advanced energy balance of -100 MW surplus. In terms of copper versus nickel, it was found that cupric oxide could better oxidize methane, confirmed by the exothermicity on both sides of redox in the hydrogen production than nickel oxide, whose only oxidation is exothermic, in the same process. In addition, the performance variables of each process behave differently according to the variance of the independent variables, and the form of the process, differentiating the right conditions for hydrogen production.

Keywords : Hydrogen production, steam reforming, process simulation, sorption enhanced, methane, chemical looping.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญา尼พนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปตามวัตถุประสงค์ได้ด้วยความช่วยเหลือเป็นอย่างดีของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุวิมล วงศ์สกุลเกสช ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาปริญญา尼พนธ์หลัก และ นางสาวณิชาマン นพคุณ ซึ่งเป็นรุ่นพี่ที่ปรึกษาปริญญา尼พนธ์ (Trainer) ทั้งกรุณายิ่งให้ความอนุเคราะห์ คำแนะนำ และ ข้อคิดเห็นอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่องานวิจัยโครงการนี้ ขอแสดงความนับถือและขอขอบคุณมา

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กานต์ พนาศุภมัสตุ และ อาจารย์ ดร. รุ่งโรจน์ เกาะคู ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการเป็นคณะกรรมการตรวจสอบ รวมถึงให้คำแนะนำอันเป็นแนวทางในการแก้ไขปรับปรุงโครงการนี้ จนกระทั่งมีความครบถ้วนสมบูรณ์ตลอดมา

ขอขอบคุณและขอบใจ พี่ ๆ และเพื่อน ๆ ที่ภาควิชาศึกษาครุศาสตร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ที่ช่วยเหลือผู้วิจัยจนโครงการเสร็จสมบูรณ์

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยได้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ซึ่งสนับสนุนในด้านการเงิน และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ศุภสิน วุฒิกุลภักดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญตาราง	จ
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	1
1.3 ความคาดหวังและผลประโยชน์ของโครงการที่จะได้รับ	2
1.4 ขอบเขตของโครงการ	2
1.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 สถานการณ์พัฒนาในปัจจุบัน	5
2.2 กรรมวิธีการผลิตไฮโดรเจนต่าง ๆ	6
2.3 กระบวนการปฏิรูปด้วยไอน้ำ	7
2.4 กระบวนการที่ถูกส่งเสริมด้วยการดูดซับ	10
2.5 ห่วงเครื่องเบื้องต้น	12
2.6 การควบรวมของห่วงเครื่องและการส่งเสริมด้วยการดูดซับ	13
2.7 คำอธิบายกระบวนการ SECLR แบบสมความร้อนของ Antzara	14
2.8 คตตะลิสต์ประเภทโลหะทองแดง	17
2.9 รายละเอียดเพิ่มเติมก่อนการจำลองกระบวนการ	18
บทที่ 3 วิธีการและขั้นตอนการจำลองกระบวนการ	20
3.1 ข้อมูลประกอบต่าง ๆ	20
3.2-3.5 การใส่ข้อมูลในไฟล์ Properties	21
3.6 การจำลองเทียบเคียง – การเล่าเรียน	23
3.7 การจำลองเทียบเคียง - การแปรผันปริมาณนิเกล	24

3.8 การตั้งค่าชั้นสูงเพื่อความเที่ยงตรง	28
3.9 การประมวลผลกรณีท่องແດງ	29
3.10 การจำลองกระบวนการกรณี A	30
3.11 การจำลองกระบวนการกรณี B	31
3.12 การจำลองกระบวนการกรณี C	32
3.13-3.14 การเก็บรวมรวมและจัดการข้อมูล	33
บทที่ 4 ผลการจำลอง การวิเคราะห์ และการอภิปราย	34
4.1 ผลการจำลองเทียบเคียง	34
4.2 การหาสภาวะเหมาะสมใหม่ของกระบวนการ SECLR แบบตัวเร่งท่องແດງ กรณี ฐานและกรณี A	35
4.3 ผลของการแปรผันผลของท่องແດງต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีฐาน และกรณี A	38
4.4 ผลของการแปรผันผลของอุณหภูมิตาบปฏิกรณ์ 3 ไปต่อตัวแปรต่าง ๆ ใน ⁴ กระบวนการกรณี B	40
4.5 การแปรผันผลของปริมาณ CaO และ CuO ใน Tear Stream ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการกรณี B	43
4.6 ปริมาณการแบ่งเมี้ยเนินเข้าเดาปฏิรูปที่เหมาะสมในกระบวนการ C	46
4.7 กรณีที่ดีที่สุด	50
บทที่ 5 สรุปผล	53
บรรณานุกรม	54
ภาคผนวก	58

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2-1 ความจุทางปริมาณสารสัมพันธ์และอุณหภูมิพื้นฟูของตัวดูดซับแต่ละชนิด	11
2-2 ลักษณะของตัวดูดซับแบบต่าง ๆ	11
2-3 ค่าเอนรัลปีมาตรฐานในปฏิกริยาเรต็อกซ์กับโลหะชนิดต่าง ๆ	17
3-1 ค่าตัวแปรกรอกต่าง ๆ ในกระแสป้อนและ Tear Stream ตามเลขgrade	24
4-1 เปรียบเทียบตัวแปรต่าง ๆ โดยละเอียดระหว่างกรณีมาตรฐานกับกรณี A	40

4-2 ตารางสรุปผลการจำลองกรณีย่ออย CDSR (รหัส B2) และ Pseudo-SECLR (รหัส B5)	46
4-3 ตารางสรุปผลการจำลองกรณี C (ดูมวลสารแล้ว)	49
4-4 ตารางสรุปสภาวะที่อุปติไมซ์แล้วของแต่ละกรณีการจำลอง	50

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2-1 ก้าชัยโตรเจนอะตอมคู่	5
2-2 เซลล์แยกน้ำด้วยไฟฟ้า (Electrolysis cell)	6
2-3 แผนภาพกระบวนการปฏิรูปมีเทน (SMR) แบบทั่วไป	8
2-4 แผนภาพบล็อก (Block Diagram) ของกระบวนการ SESR	10
2-5 แผนภาพกระบวนการ (PFD) แสดงการจัดเรียงตัวของถังปฏิกรณ์ 3 ใบ ของ SECLR	12
2-6 แผนภาพบล็อก (Block Diagram) ที่ใช้อธิบายกระบวนการ SECLR	13
2-7 แผนภาพกระบวนการ (Process Flow Diagram) ที่ใช้อธิบาย กระบวนการ SECLR	15
3-1 หน้าจอคอมพิวเตอร์ขณะเปิดโปรแกรม Aspen Plus	21
3-2 แสดงวิธีเลือกเทมเพลต	22
3-3 หน้ากรอกชื่อสาร	22
3-4 สารที่เป็นของแข็งที่สภาวะส่วนใหญ่ของกระบวนการ จะถูกจัดหมวด เป็น CISOLID	22
3-5 การกำหนดกรรมวิธีการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ ในกรณีปกติ	23
3-6 หน้าการยืนยันพารามิเตอร์หลังกำหนดกรรมวิธีฯ	23
3-7 แสดงแผนภาพกระบวนการ (PFD) ของกระบวนการ SECLR กรณี ฐาน	24
3-8 แสดงการตั้งค่าหมวดไม่อนำชนิดอากาศร้อน (HE1) และชนิดระเหย แห้ง	25

3-9	แสดงกราฟเสปีโอนเข้าและตัวอย่างผลของกระแสหลังการรัน ณ ส่วน สารณูปโภคในกรณีฐาน	25
3-10	แสดงการตั้งค่าเครื่อข่ายแลกเปลี่ยนความร้อน (HXN)	26
3-11	แสดงการตั้งค่าเตาออกซิไดซ์ โดยอยู่สภาวะเดียวกันกับเตาปฏิรูป	26
3-12	ในยามจำลองเทียบเคียง เตาออกซิไดซ์และเตาเผาปูนจะถูกบังคับ ผลิตภัณฑ์	26
3-13	แสดงการตั้งค่าเตาเผาปูน	27
3-14	แสดงการตั้งค่าที่หล่อเย็น (Postcoolers)	27
3-15	แสดงการตั้งค่าถังแฟลช (KO-Drum)	27
3-16	แสดงการตั้งค่าและผลการรันเครื่องอัดก๊าซอนุกรม (MSC)	27
3-17	แสดงภาพประกอบและระเบียบวิธีเดาค่า Tear Stream ในวงจรในน้ำ	28
3-18	แสดงตัวอย่างการตั้งค่าขั้นสูงใน Settings folder ของโปรแกรมจำลอง ในภาพคือของ Stream Class	29
3-19	แสดงกราฟการแปรผันเทียบเคียงนิเกิล	29
3-20	ภาพแสดงกระบวนการในกรณี A	30
3-21	ภาพแสดงการตั้งค่าสารณูปโภคของกระบวนการกรณี A	30
3-22	ภาพแสดงการตั้งค่าสารณูปโภคของกระบวนการกรณี A (ต่อ)	31
3-23	ภาพแสดงกระบวนการในกรณี B	32
3-24	ภาพแสดงกระบวนการในกรณี C	33
4-1	แสดงผลการจำลองเทียบเคียงบทความของคุณ Antzara et al. (2014) ในกรณีนิเกิล	34
4-2	แสดงผลการจำลองเทียบเคียงบทความของคุณ Antzara et al. (2014) ในกรณีทองแดง	35
4-3	กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาปฏิรูปต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี มาตรฐาน	36
4-4	กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาปฏิรูป (T_{ref}) ต่อตัวแปรต่าง ๆ ใน กรณีมาตรฐาน	36

4-5	กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาออกซิไดซ์ (T_{OxR}) ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีมาตราฐาน	37
4-6	กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาเผาปูน (T_{CCR}) ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีมาตราฐาน	38
4-7	กราฟความสัมพันธ์ของสัดส่วน $CuO:CH_4$ ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีและกรณี A	38
4-8	กราฟความสัมพันธ์ของสัดส่วน $CuO:CH_4$ ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีและกรณี A (ต่อ)	39
4-9	กราฟความสัมพันธ์ของสัดส่วน $CuO:CH_4$ ต่อตัวแปรต่าง ๆ โดยรวมในกรณีและกรณี A	39
4-10	กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาปฏิรูปต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B	41
4-11	กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาออกซิไดซ์ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B	42
4-12	กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาเผาปูนต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B	43
4-13	กราฟความสัมพันธ์ของอัตราส่วน $CaO:CH_4$ ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B	43
4-14	กราฟความสัมพันธ์ของอัตราส่วน $CaO:CH_4$ ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B (ต่อ)	44
4-15	กราฟความสัมพันธ์ของอัตราส่วน $CuO:CH_4$ ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B	44
4-16	กราฟความสัมพันธ์ของอัตราส่วน $CuO:CH_4$ ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B (ต่อ)	45
4-17	กราฟของอัตราการแบ่งเม็ดเงินเข้าเตาปฏิรูป (SF1A) กับตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี C	47
4-18	กราฟของอัตราการแบ่งเม็ดเงินเข้าเตาปฏิรูป (SF1A) กับตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี C (ต่อ)	48
4-19	กราฟแสดงค่าตัวแปรสำคัญต่าง ๆ ของทุกกรณีย่อยของกระบวนการ SECLR แบบทองแดง	50
4-20	กราฟแสดงค่าตัวแปรสำคัญต่าง ๆ ของทุกกรณีย่อยของกระบวนการ SECLR แบบทองแดง (ต่อ)	51
4-21	กราฟแสดงประสิทธิภาพทางปริมาณสารสัมพันธ์ของไฮโดรเจน ของทุกกรณีย่อย	52

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงงาน

สืบเนื่องในปัจจุบัน เขื้อเพลิงจากก๊อกกำบรรพ อาทิ ถ่านหินและน้ำมัน ได้ถูกใช้ในการเผาไหม้ไปอย่างมากมาก และกำลังจะหมดลง ซึ่งพากมันได้ทิ้งปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมมากมาย จนเกิดเป็นภาวะโลกร้อน พลังงานหมุนเวียนจากก๊าซชีวภาพ (Biogas) ซึ่งประกอบด้วยมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์รวมถึงจากก๊าซสังเคราะห์ (Syngas) จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง เพราะก๊าซมีเทน เมื่อทำปฏิกิริยากับไอน้ำที่อุณหภูมิสูง จะเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งก๊าซไฮโดรเจน เป็นพลังงานสะอาด เพราะปราศจากการเผาไหม้ ไม่จึงคงเหลือไว้ซึ่งไอน้ำ การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากมีเทนในปัจจุบัน มักใช้วิธีปฏิกิริยาระบุนเดกูลด้วยไอน้ำ (Steam Methane Reforming) ซึ่งผู้ดำเนินโครงการเห็นว่าเป็นสิ่งที่ควรส่งเสริม แต่ด้วยที่ปฏิกิริยานิ่งกระบวนการเกิดภายในตัวสภาวะที่รุนแรง ดูดความร้อน ได้ผลผลิตน้อย และมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง อาทิ การเกิดโค้ก ผู้ดำเนินโครงการ จึงได้ศึกษาและทำการปรับปรุงกระบวนการผลิตไฮโดรเจนให้ใช้พลังงานความร้อนน้อยลง โดยจำลองด้วยโปรแกรม AspenPlus® V.8.8 ไม่ว่าจะเป็น การเสริมแรงด้วยตัวดูดซับ (Sorption Enhanced Reaction) โดยใช้รัสดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ คือแคลเซียมออกไซด์หรือปูนขาว (CaO) ระหว่างกระบวนการปฏิกิริยาระบุนเดกูลด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) เพื่อเลื่อนสมดุลปฏิกิริยาปฏิกิริยา ให้ไปทางด้านผลิตภัณฑ์ คือไฮโดรเจน ร่วมกับการใช้ห่วงเคมี (Chemical Looping) คือการใช้โลหะออกไซด์ เป็นออกซิเดนต์แทนออกซิเจน พร้อมทั้งวิธีการนำโลหะกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการ โดยกระบวนการจะเย็นในลักษณะที่เป็นปฏิกิริยาเร็วมาก กลไกของมัน คือ โลหะถูกออกซิเดซ์ (เสียอเล็กตรอน) โดยออกซิเจนในอากาศในถังออกซิเดซ์ (Oxidizer) หรือถังปฏิกิริณ์อากาศ (Air Reactor) จันได้โลหะออกไซด์ เป็นออกซิเดนต์ ซึ่งจะถูกรีดิวชันในถังปฏิกิริณ์เขื้อเพลิง (Fuel Reactor) นั่นคือถังปฏิกิริยา (Reformer) โดยใช้ M_xO_y ประดิวช์ CH_4 กระบวนการปฏิกิริยานี้ถูกศึกษา ทดลอง และประเมินในรูปของโครงงาน ผ่านการจำลองกระบวนการทางวิศวกรรมเคมีผ่านโปรแกรม AspenPlus® V.8.8

ทว่า มีงานวิจัยหลายชิ้นที่นิยมใช้นิกเกิลออกไซด์ (NiO) เป็นพาหะออกซิเจนและโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิรูปฯ ผู้วิจัยจึงเห็นว่า สมควรจะลองโลหะชนิดอื่นบ้าง อาทิ ทองแดง ซึ่งเหตุผลที่ผู้วิจัยเลือก ทองแดง เพราะว่า เป็นโลหะคายความร้อน ณ ทั้งสองข้างของปฏิกิริยาเริดอกซ์ เพื่อศึกษาผลกระทบของโลหะชนิดที่ต่างจากบทความตันฉบับ คือนิกเกิล และวิธีการดูดความร้อน หรือเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจน เป็นลำดับถัดไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 ศึกษาคุณสมบัติ พฤติกรรม และการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการสตีมรีฟอร์มที่ส่งเสริมด้วยการดูดซับและมีห่วงเคมี (Sorption Enhanced Chemical Looping Steam Reforming, SECLR)
- 1.2.2 ศึกษาการสร้างแบบจำลองของกระบวนการปฏิรูปไอน้ำ โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป AspenPlus® V8.8
- 1.2.3 ศึกษาความเป็นไปได้และเปรียบเทียบระหว่างการนำกระบวนการปฏิรูปไอน้ำ ทำงานร่วมกับกระบวนการดูดซับและห่วงเคมี เพื่อผลิตไฮโดรเจน โดยใช้ข้อมูลการ “ปรับให้เหมาะสม” (Optimization data) ที่มีอยู่แล้ว มาพัฒนาต่ออุดให้ดีขึ้น
- 1.2.4 เปรียบเทียบสมรรถนะของโลหะต่างชนิดกันในกระบวนการ SECLR ในแง่ของอัตราการไหล และความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจน อัตราการปล่อย CO₂ ความบริสุทธิ์ของไนโตรเจนผลพลอยได้ (Nitrogen Byproduct)
- 1.2.5 ออกแบบ และพัฒนาแบบจำลองกระบวนการ SECLR ของชุดดัดแปลง (Modification Cases) ต่าง ๆ และหา Optimum Settings ของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในกระบวนการ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนมากที่สุด

1.3 ความคาดหวังและผลประโยชน์ของโครงการที่จะได้รับ

- 1.3.1 ต้องการ Optimum Settings ของกระบวนการ SECLR แต่ละชุดการปรับแต่ง (Modification) เพื่อให้ได้ไฮโดรเจนผลผลิตมากที่สุด และบริสุทธิ์ที่สุด

- 1.3.2 เพื่อให้เห็นภาพรวม และเข้าใจกลไกของ Sorption Enhanced Chemical Looping Steam Reforming พร้อมทั้งวิธีการปรับปรุงกระบวนการ
- 1.3.3 ผู้วิจัยสามารถตรวจสอบสมมุติฐาน ของกระบวนการสำหรับผลิตไฮโดรเจน และกระบวนการอื่น ๆ โดยวิธีสร้างแบบจำลองได้
- 1.3.4 ผู้วิจัยมีทักษะในการใช้โปรแกรม AspenPlus® ในการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการอุตสาหกรรมต่าง ๆ

1.4 ขอบเขตของโครงการ

ขอบเขตของปริญญา妮พนธ์ฉบับนี้ คือการศึกษากระบวนการเปลี่ยนก๊าซมีเทนเป็นก๊าซไฮโดรเจน โดยการสร้าง แบบจำลองกระบวนการทางวิศวกรรมเคมี โดยใช้โปรแกรม AspenPlus® V8.8 ที่สามารถ เป็นตัวแทนในการจำลองพฤติกรรมของกระบวนการปฏิรูปป้องกัน พร้อมทั้งศึกษาความเป็นไปได้ในการ เปรียบเทียบกระบวนการ Sorption Enhanced Chemical Looping Steam Reforming ที่มีการ ปรับเปลี่ยนตั้งค่าในรูปแบบต่าง ๆ เช่น การเปรียบเทียบกระบวนการไฮโซเทอร์มัล กับอะเดียบติก และ เปรียบเทียบการใช้คณะลิสต์นิกเกิลออกไซด์ กับคณะลิสต์คิวปริกออกไซด์ เพื่อดูว่า ชุดการปรับเปลี่ยน และการตั้งค่า ของการปฏิรูป SECLR แบบใดเหมาะสมกับกระบวนการผลิตไฮโดรเจน โดยใช้การวิเคราะห์ ทางอุณหพลศาสตร์เพื่อวิเคราะห์คุณภาพและปริมาณของผลผลิตไฮโดรเจน เพื่อนำข้อมูลต่าง ๆ เหล่านี้ มาพัฒนากระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงต่อไป

1.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย

1.5.1 ศึกษาเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยเฉพาะแบบจำลองกระบวนการที่มีอยู่แล้วของ Sorption Enhanced Chemical Looping Steam Reforming

- มีคำสำคัญหลัก คือ Sorption Enhanced, Chemical Looping, Steam Reforming, Metal Oxide Catalyst, Dry Reforming, Methane และ Hydrogen Production.

1.5.2 ออกแบบและวางแผนแบบจำลองกระบวนการ ใน Aspen plus V.8.8 โดยการหา Process flow diagram พร้อมใส่สภาวะตามบทความต่าง ๆ

1.5.3 วิธีการจำลองกระบวนการ

1.5.3.1 ทราบชนิดสารทั้งหมดในระบบ

- ได้แก่ CH₄, H₂O, CO, CO₂, H₂, O₂, N₂, Ar, CaO, CaCO₃, Ni, NiO

1.5.3.2 วาด PFD ของกระบวนการ Sorption Enhanced Chemical Looping Steam Reforming ที่มีถังปฏิกรณ์ 3 ใบ แล้วใส่สภาวะให้ครบถ้วน

1.5.3.2.1 Sorption Enhanced Chemical Looping Steam Reforming โดยจำลองเลียนแบบบทความต้นฉบับ ซึ่งถูกอธิบายเพิ่มเติมในบทที่ 1 และบทที่ 3

1.5.3.3 ทำการประมวลผล (Run) และดึงผลการจำลอง

1.5.3.4 จากนั้น ให้เปลี่ยนเป็นทองแดง ประมวลผล และดึงผล และออกแบบวิธีป้อนความร้อนต่าง ๆ เพื่อประหยัดความร้อนในการวนการ ออปติไมซ์อุณหภูมิตาบปัจจุบัน และเตาออกซิเดซ เป็นกรณี ๆ

1.5.4 บันทึก วิเคราะห์กราฟ และสรุปผลการจำลอง

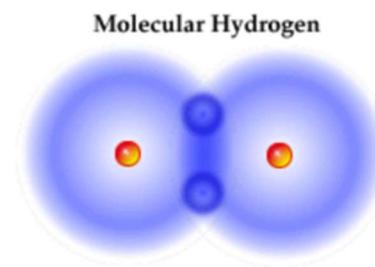
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สถานการณ์พลังงานในปัจจุบัน

2.1.1 เชื้อเพลิงชาวดึกดำบรรพ์

การจัดหาพลังงานอย่างยั่งยืนกลยุทธ์เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับความก้าวหน้าของสังคมยุคใหม่ แม้ว่า พลังงานทดแทนและพลังงานนิวเคลียร์อาจนำไปสู่แหล่งพลังงานที่กำลังเติบโตทั่วโลกโดยเพิ่มขึ้นร้อยละ 2.5 ต่อปี ประมาณการใช้พลังงานทั่วโลกเกือบร้อยละ 80 ในปี พ.ศ. 2583 จะขึ้นอยู่กับเชื้อเพลิงฟอสซิล (ถ่านหินปิโตรเลียมและแก๊สธรรมชาติ) อย่างไรก็ตามการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลได้รับการยอมรับอย่าง กว้างขวางว่าเป็นสาเหตุสำคัญของการปล่อย CO_2 ซึ่งเป็นปัจจัยหลักในการทำให้เกิดภาวะโลกร้อน [1]



ภาพที่ 2.1: แก๊สไฮโดรเจนอะตอมคู่ [2]

การเปลี่ยนจากเชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนกลยุทธ์เป็นวิธีที่น่าสนใจในการลดปัญหานี้ เนื่องจากไฮโดรเจนไม่มีอะตอมของคาร์บอนจึงถือว่าเป็นพลังงานสะอาดและได้รับการพิจารณาว่าเป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกในอนาคตเนื่องจากให้ความร้อนสูง [3]

นอกจากนี้ในฐานะที่เป็นพลังงานสะอาด หมุนเวียนได้ และปราศจากการปล่อย CO₂ ไฮโดรเจนเป็นทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับเชื้อเพลิงฟอสซิล มีการใช้ไฮโดรเจนในทางอื่น ๆ เช่นกันเนื่องจากมีการใช้กันอย่างแพร่หลายในการผลิตเคมีภัณฑ์จำนวนมาก เช่น แอมโมเนียและเมทานอลรวมทั้งกระบวนการอื่น ๆ

เพื่อขัดสิ่งสกปรกต่าง ๆ เช่น กำมะถันในโทรศัพท์มือถือและโลหะจากผลิตภัณฑ์การกลั่นน้ำมันดิบ [4]

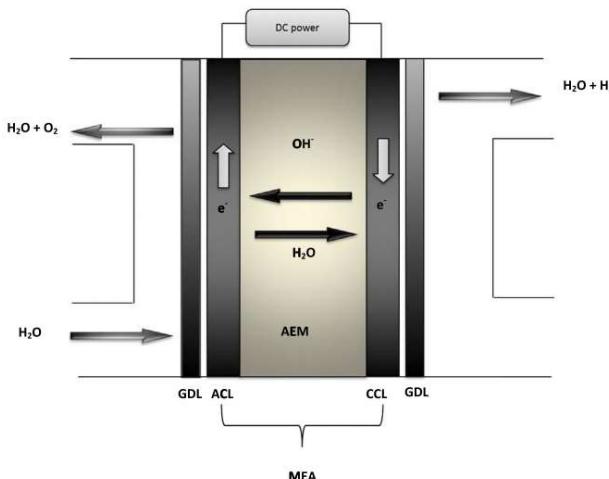
2.2 กรรมวิธีการผลิตไฮโดรเจนต่าง ๆ

ด้วยเหตุที่ไฮโดรเจนเป็นกําชที่มีคุณประโยชน์มากมายและกำลังเป็นที่ต้องการ ทว่า กระบวนการที่เป็นไปได้ในการผลิตไฮโดรเจน มีดังนี้ [5]

2.2.1 การปฏิรูปกําชธรรมชาติ / การทำให้เป็นกําช: กําชสังเคราะห์ซึ่งประกอบด้วยไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และกําชคาร์บอนไดออกไซด์จำนวนน้อยถูกสร้างขึ้นโดยการทำปฏิกริยา กับกําชธรรมชาติด้วยไอน้ำอุณหภูมิสูง คาร์บอนมอนอกไซด์มีปฏิกริยา กับน้ำเพื่อผลิตไฮโดรเจนเพิ่มเติม วิธีนี้มีราคาถูกที่สุด มีประสิทธิภาพมากที่สุด และเป็นที่นิยมมากที่สุด การปฏิรูปกําชธรรมชาติโดยใช้ไอน้ำถือเป็นส่วนสำคัญของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในสหราชอาณาจักร เป็นประจำทุกปี

กําชสังเคราะห์สามารถเกิดขึ้นได้โดยการทำปฏิกริยา กับถ่านหินหรือสิ่งมีชีวิตต่อหน่วยพื้นที่กับไอน้ำและออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง ในเครื่องอัดแก๊สแรงดันซึ่งจะถูกเปลี่ยนเป็นส่วนประกอบของแก๊สซึ่งเป็นกระบวนการที่เรียกว่า gasification กําชสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นประกอบด้วยไฮโดรเจน และ คาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งทำปฏิกริยา กับไอน้ำ ส่วนเกินต่อกลายเป็นไฮโดรเจน และ คาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งจะถูกแยกกันในหอดูดซับต่อไป

2.2.2 การผลิตด้วยวิธีอื่น ๆ อีก



ภาพที่ 2.2: เซลล์แยกน้ำด้วยไฟฟ้า (Electrolysis cell) [6]

Electrolysis: กระแสไฟฟ้าจะแบ่งน้ำเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน หากป้อนกระแสไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานทดแทน เช่น แสงอาทิตย์หรือลม ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะถือว่าเป็นพลังงานหมุนเวียนอีกด้วย และมีสิทธิประโยชน์ด้านการไม่ปล่อยมลพิษ โครงการผลิตไฮโดรเจนจากพลังงานไฟฟ้ากำลังเริ่ม ซึ่งทำได้หากมีการผลิตกระแสไฟฟ้าทดแทนได้ในปริมาณมากก่อนพ่อ จะถูกนำไปทำไฮโดรเจนผ่าน electrolysis

การปรับปรุงสภาพของเชื้อเพลิงเหลวหมุนเวียน (Renewable Liquid Reforming): เชื้อเพลิงเหลวหมุนเวียน เช่น เอทานอลจะทำปฏิกิริยากับไอน้ำอุณหภูมิสูง (หรือน้ำหนึ่งสภาวะวิกฤต) [29] เพื่อผลิตไฮโดรเจนใกล้กับจุดสิ้นสุดการใช้งาน

2.2.3 กรรมวิธีที่กำลังอยู่ระหว่างการพัฒนา

การหมัก: นักวิทยาศาสตร์ของ NREL กำลังพัฒนาเทคโนโลยีการปรับสภาพเพื่อแปลงชีมวลลิกนิน-เซลลูโลส (lignocellulosic) เป็นวัตถุดิบที่อุดมด้วยน้ำตาลซึ่งสามารถหมักโดยตรงเพื่อผลิตไฮโดรเจน เอทานอล และสารเคมีที่มีมูลค่าสูง นักวิจัยยังทำงานเพื่อรับบุคลุ่มจุลินทรีย์ Clostridium ที่สามารถหมักเอโนมิเซลลูโลสไปเป็นไฮโดรเจนได้โดยตรง [5]

การแบ่งแยกไอน้ำอุณหภูมิสูง: อุณหภูมิสูงที่เกิดจากเครื่องกำเนิดพลังงานแสงอาทิตย์หรือเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีที่แยกน้ำเพื่อผลิตไฮโดรเจน

การแยกไนโตรเจนโดยใช้แสง-ชีวภาพ Photobiological Water Splitting: จุลินทรีย์ เช่น สาหร่ายสีเขียว กินน้ำในที่มีแสงแดดรำทำให้ไฮโดรเจนเป็นผลผลิตได้

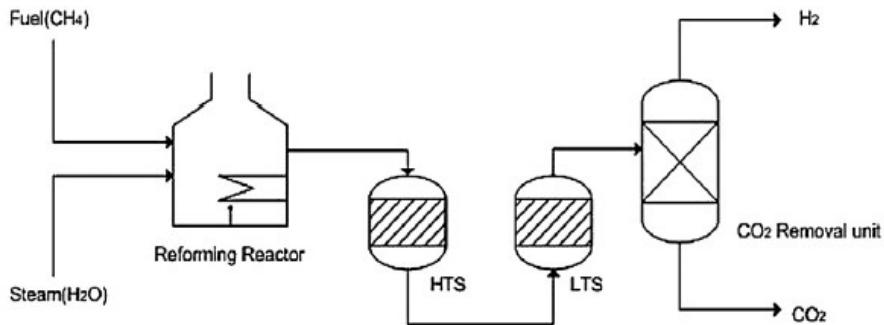
การแยกไนโตรเจนโดยใช้แสง-ไฟฟ้าเคมี Photoelectrochemical Water Splitting: ระบบไฟฟ์ต้องเล็กทริคเคมีผลิตไฮโดรเจนจากน้ำโดยใช้สารกึ่งตัวนำพิเศษและพลังงานจากแสงแดดรำ

ปัจจุบันมีการพัฒนาระบวนการผลิตไฮโดรเจนหลายอย่าง ทว่า การผลิตไฮโดรเจนนิยมใช้วิธีการปฏิรูปด้วยไอน้ำมีขั้นตอนแล้ว โดยทั่วไปแล้วไฮโดรเจนได้มาจากการปฏิรูปไอน้ำ (Steam Reforming)

2.3 กระบวนการปฏิรูปด้วยไอน้ำ

การปฏิรูปด้วยไอน้ำ แปรรูปวัตถุดิบทั่วไป เช่น ก๊าซมีเทนจากก๊าซธรรมชาติ หรือ ก๊าซมีเทนจากก๊าซชีวภาพที่ทำบริสุทธิ์แล้ว จะถูกเรียกว่า การปฏิรูปไอน้ำด้วยมีเทน (Steam Methane Reforming; SMR) (Van Beurden, 2547; Zeppieri และคณะ, 2553) โดยทั่วไปแล้วหลายหน่วยปฏิบัติการ (Unit-

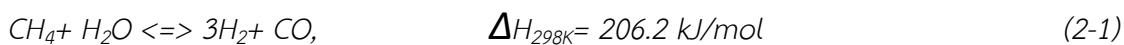
Operations) ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการผลิตส่วนใหญ่ประกอบด้วยเตาปฏิกรณ์ปฏิรูป (Reformer) เตาปฏิกรณ์เปลี่ยนน้ำเป็นก๊าซ (Water-Gas Shift Reactor) และหน่วยทำให้บริสุทธิ์ตามที่แสดงในรูปที่ 2.3



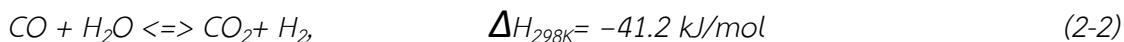
ภาพที่ 2.3: แผนภาพกระบวนการปฏิรูปมีเทน (SMR) แบบทั่วไป

ต่อไปนี้เป็นปฏิกริยาพื้นฐานของกระบวนการ Steam Reforming มีค่าพลังงานดังนี้ [7-13]

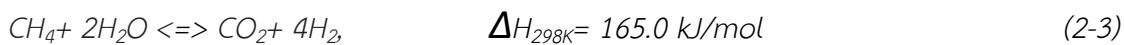
การปฏิรูปมีเทนด้วยไอน้ำ Steam Methane Reforming (เกิดในเตาปฏิรูปหรือ Reformer):



การสับเปลี่ยนก๊าซ-น้ำ Water Gas Shift (เกิดในถัง HTS และ LTS):



Complete Reforming Reaction (ปฏิกริยาปฏิรูปภาพรวม ซึ่งเป็นสมดุลของการบันการ):



กระบวนการนี้ได้ป้อนมีเทน (CH_4) 1 โมลและน้ำ (H_2O) 3 โมล การป้อนน้ำส่วนเกินนั้นเป็นไปเพื่อกระตุ้นให้เกิด ปฏิกริยาตามข้อ (2-2) ให้ได้มาก ๆ เป็นการควบคุมสมดุลของปฏิกริยาตั้งกล่าวไปทางขวา ให้เกิดไฮโดรเจนมากขึ้น

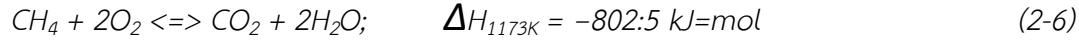
แม้ว่ากระบวนการ SR จะถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในการผลิตไฮโดรเจนเนื่องจากมีศักยภาพทางเศรษฐกิจสูง แต่เพราความที่ปฏิกริยา (2-1) และ (2-3) ตุดความร้อนมาก จึงยังมีข้อจำกัดบางอย่าง เช่น ข้อจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ ความต้องการพลังงานที่สูง และการหยุดชะงักตัวเร่งปฏิกริยา เนื่องจากปฏิกริยาข้อนกลับในกระบวนการ SR ถูก จำกัด โดยความสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ของพวงเข้าอุณหภูมิในการทำงานจะต้องอยู่ในช่วง 800-1000 องศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) เพื่อให้เกิดการแปลงมีเทนที่สมบูรณ์ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นภายในต้องให้อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการหยุดทำงานเนื่องจากการสะสมของคาร์บอนทำให้เกิดการอุดตันของหลอดปฏิรูปและทำให้ความดันลดลง [3] ซึ่ง Jang และคณะ (2559) ได้จำลองกระบวนการ

การปฏิรูปมีเทนโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ (CSCRM) พบว่ากระบวนการของเขามีปฏิกิริยาที่ซับซ้อน ซึ่งปฏิกิริยาที่สร้างปัญหามากที่สุด คือ การเกิดโค๊ก [7]

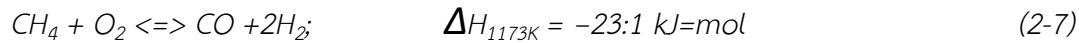


การรับกวนสมดุลของปฏิกิริยาหมายเลข (2-3) โดยการจำจัดกําชาร์บอนไดออกไซด์ เป็นหนึ่งในการเอาชนะข้อจำกัดของกระบวนการ SMR ซึ่งเราจะพูดถึงในหัวข้อ 2.4 ต่อไป ส่วนการให้ความร้อนกับปฏิกิริยาเบื้องต้น มักให้ความร้อนด้วยการอุ่นเชิงของมีเทนตามสมการ

- Total Oxidation (เกิดในเตาสันดาป (Furnace) และต้องป้อนอากาศส่วนเกิน):



- Partial Oxidation (มักเกิดในเตาปฏิรูปเป็นส่วนมาก):



วิธีการทางอุณหพลศาสตร์ที่ใช้ในการจำลอง คือ Peng-Robinson เพราะวิธีการคุณสมบัติ (Property Method) นี้เทียบได้กับคุณสมบัติอื่น ๆ โดยอิงตาม "สมการถูกบาศก์ของสถานะ (Cubic Equation of State)" วิธีการคุณสมบัติ PENG-ROB ใช้:

- สมการถูกบาศก์มาตรฐาน Peng-Robinson ของสถานะสำหรับคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ทั้งหมด ยกเว้นปริมาณโมลาร์ของเหลว
- วิธีการ API สำหรับปริมาณกรรมของเหลวของ pseudocomponents และรูปแบบ Rackett สำหรับส่วนประกอบที่แท้จริง

ขอแนะนำสำหรับการใช้งานในกระบวนการผลิตแก๊สเพรสชั่น โรงกลั่น และบิโตรเคมี ตัวอย่างเช่น โรงงานกําช หอกลั่นน้ำมันดิบและโรงงานเอทีลีน ขอแนะนำให้ใช้ "Peng-Robinson" สำหรับส่วนผสมไร้ข้าวหรือมีข้าวอ่อน ๆ ตัวอย่างเช่นไฮโดรคาร์บอนและ "กําชเบา" เช่นกําชาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) "ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S)" และไฮโดรเจน (H_2) สำหรับระบบที่มีสารประกอบมีข้าวเช่นแอลกอฮอล์ใช้ SR-POLAR, PRWS, RKSWS, PRMHV2, RKSMHV2, PSRK, WILSON, NRTL, VANLAAR, or UNIQUAC หรือระบุค่าสำหรับพารามิเตอร์ ij คุณสมบัตินี้หมายความอย่างยิ่งกับบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงและความดันสูงเช่น "ในการปรับรูปสารไฮโดรคาร์บอน" หรือ "การสกัดสารเหนือสภาพวิกฤต" [14]

ปริญญาโนพนธ์ฉบับนี้เป็นการจำลองกระบวนการเพื่อการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ โดยอาศัยตัวแปรที่สำคัญ 2 กลุ่ม กลุ่มแรก คือ ตัวแปรอิสระ ได้แก่ อุณหภูมิของเตา 3 ใบและอัตราการไหลของโลหะทองแดงใน Tear Stream และกลุ่มหลัง คือ ตัวแปรตาม ได้แก่ อัตราการผลิตไฮโดรเจน ความ

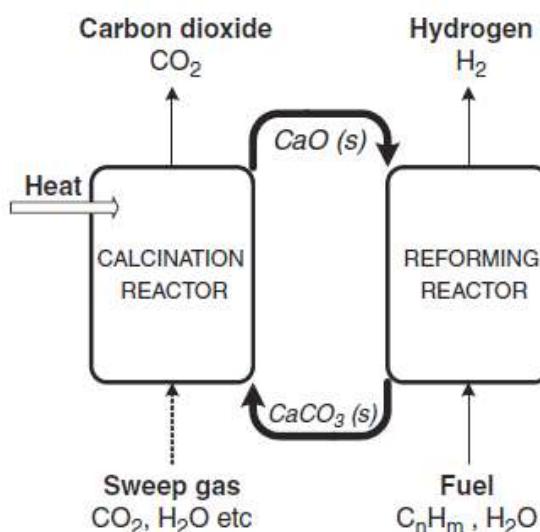
บริสุทธิ์ของไฮโดรเจน อัตราการปล่อย CO_2 ความบริสุทธิ์ของไนโตรเจน และคุณภาพลังงานของแต่ละกระบวนการ ซึ่งจะถูกวิเคราะห์ในบทที่ 4 ต่อไป [3]

2.4 กระบวนการที่ถูกส่งเสริมด้วยการดูดซับ

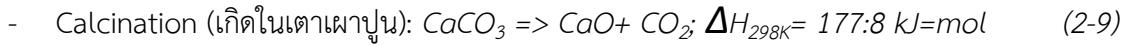
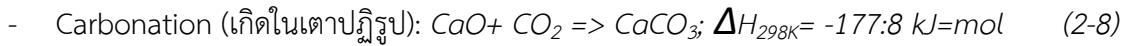
การปฏิรูปไอน้ำที่ส่งเสริมด้วยการดูดซับ (SESR) ถูกประมวลผล (Run) โดยการใช้ตัวดูดซับ CO_2 ลงในเตาปฏิกรณ์ปฏิรูปเพื่อช่วยให้ขับสมดุลของปฏิกิริยา (2-3) ข้อได้เปรียบนี้คือการกำจัด CO_2 เพื่อเลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาปฏิรูปรวม (2-3) ซึ่งจะนำไปสู่การแปลง CH_4 มากขึ้นและความบริสุทธิ์ของ H_2 สูงขึ้น สมบัติที่สำคัญของตัวดูดซับคือความสามารถในการดูดซับ CO_2 (CO_2 Adsorptivity) ความสามารถในการเลือก CO_2 (CO_2 Selectivity) จนศาสตร์การดูดซับและความเสถียรที่ดี ตามรายงานก่อนหน้านี้มีสารดูดซับหลายประเภท เช่น ตัวดูดซับแคลเซียม เช่น แคลเซียมออกไซด์ [3]

ปริมาณพันธุ์เรืองนี้ได้ยึดงานของ Antzara และคณะ (2557) โดยการป้อนไอน้ำในรูปแบบแก๊ส ขับไล่ (Sweep Gas) ปริมาณ 0.1 กิโลโมลต่อวินาที (kmol/s) เพื่อเพิ่มอัตราการไหลของ CO_2 ที่ออกจากเตาเผาปูน (Calcinator, R3 ใน SECLR)

เหตุผลที่ผู้จัดทำปริมาณพันธุ์เรืองนี้ได้เลือกแคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นตัวดูดซับ เพราะมันมีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดี สารดูดซับนี้จะดูดซับ CO_2 ตามปฏิกิริยา (2-8) และ (2-9) โดยมีทางเดินสารของกระบวนการ SESR ตามภาพที่ 2.4 [3]



ภาพที่ 2.4: แผนภาพบล็อก (Block Diagram) ของกระบวนการ SESR



โดยมีเหตุผลสนับสนุนการเลือกแคลเซียมออกไซด์จาก Barelli และคณะ (2551) และ Chen และคณะ (2554) ตามคุณสมบัติที่ปรากฏในตารางที่ 2.1 และ 2.2

ตารางที่ 2.1: ความจุทางปริมาณสารสัมพันธ์และอุณหภูมิพื้นฟูของตัวดูดซับแต่ละชนิด [15]

	Sorbent	Stoichiometric adsorption ability (g CO ₂ /g sorbent)	Regenerating temperature (°C)	Stoichiometric adsorption ability after 45 cycles
Natural sorbents	Calcium carbonate (CaCO ₃)	0.79	900 ^a	0.316
	Dolomite (CaCO ₃ × MgCO ₃)	0.46	900 ^a	0.16
	Huntite (CaCO ₃ × 3MgCO ₃)	0.25	900 ^a	0.20
	Hidrotalcite, promoted K ₂ CO ₃ / hydrotalcite	0.029 ^b	400 ^c	Stable
Synthetic sorbents	Lithium orthosilicate (Li ₄ SiO ₄)	0.37	750 ^d	Stable until 100 cycles
	Lithium zirconate (Li ₂ ZrO ₃)	0.29	690 ^e	Stable until 100 cycles
	Sodium zirconate (Na ₂ ZrO ₃)	0.24	790 ^f	Stable until 100 cycles

^aTemperature corresponding to CO₂ equilibrium pressure of 1 bar [27].

^b0.65 mol CO₂/kg, from Ding and Alpay [28].

^cRegeneration through pressure swing.

^dFrom Essaki and Kato [29].

^eExperimental data from Yi and Eriksen (regeneration in nitrogen) [30].

^fExperimental data from Lopez-Ortiz et al. (regeneration in air) [31].

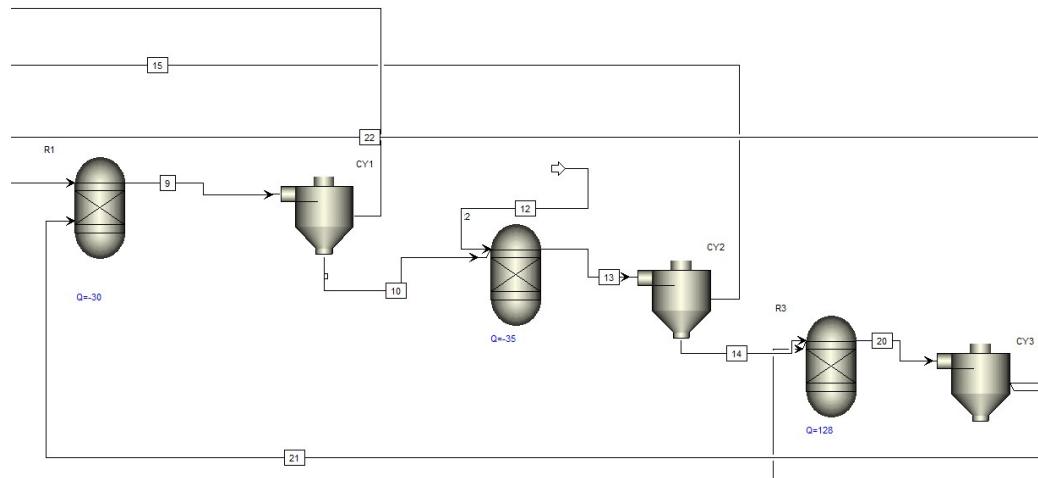
ตารางที่ 2.2: ลักษณะของตัวดูดซับแบบต่าง ๆ [16]

Absorbent	Uptake (mol.CO ₂ /kg)	Regen-Temp. (°C)	Reference
CaO	17.95 [15], thermodynamically	800°C, 0.1 MPa [15]	[15], [17], [21]
Li ₄ SiO ₄	4.55	>720°C, 0.1 MPa [21] 750°C [15]	[15], [17], [18], [21]
Li ₂ ZrO ₃	5	560°C, 5 MPa [19] 690°C [15]	[17], [20], [21]
k-HTC	0.65 (400°C) 0.58 (500°C) [15]	400°C (pressure-swing)	[15], [17], [22]

สำหรับกระบวนการ SESR ก็ยังคงมีปัญหาบางอย่างเช่นการใช้พลังงานในขั้นตอนของการพื้นฟูตัวดูดซับ (คายซับ) ดังนั้นกระบวนการ SESR นี้สามารถปรับปรุงได้โดยการผสานรวมกับกระบวนการปฏิรูปห่วงเคมี (CLR) จึงเกิดเป็นกระบวนการที่เรียกว่า การปฏิรูปแบบห่วงเคมีที่ถูกส่งเสริมด้วยการดูดซับ Sorption enhanced Chemical looping Reforming (SECLR) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 [3]

เกรดของไนโตรเจน มักบอกเป็นรหัส NX.Y ซึ่ง X คือตำแหน่งทศนิยมสุดท้ายที่เลข 9 วิ่งถึง และ Y คือเลขต่อ (0-8) จากเลข 9 ตำแหน่งสุดท้าย เช่น N3.2 หมายถึง ไนโตรเจนบริสุทธิ์อยู่ละ 99.92 [31]

2.5 ห่วงเคมีเพื่องตัน



ภาพที่ 2.5: แผนภูมิกระบวนการ (PFD) แสดงการจัดเรียงตัวของถังปฏิกิริณ์ 3 ใบ ของ SECLR

การเผาไหม์แบบห่วงเคมี (Chemical Looping Combustion CLC) เป็นกลวิธีการเผาไหม์ที่โลหะถูกใช้ในการบรรทุกออกซิเจนจากอากาศที่จะใช้เผาไหม์ไปยังน้ำมันเชื้อเพลิง เป็นการหลีกเลี่ยงการสัมผัสด้วยตรงระหว่างอากาศและเชื้อเพลิง [24] ในเตาปฏิกิริณ์เชื้อเพลิง ก๊าซเชื้อเพลิง (C_nH_p) จะถูกออกซิไดซ์เป็น CO_2 และ H_2O โดยโลหะออกไซด์ (M_xO_y) หรือที่เรียกว่า “พาหะออกซิเจน” (oxygen carrier, OC) ซึ่งถูกปรีดิวซ์เป็นโลหะ (M) หรือรูปแบบ M_xO_{y-d} มีปริมาณออกซิเจน้อย [23] การผลิตสารไฮโดรเจนในห่วงโซ่เคมีใช้หลักการพื้นฐานเช่นเดียวกับ CLC โดยมีข้อแตกต่างหลัก ๆ คือผลิตภัณฑ์เป้าหมายคือไฮโดรเจนและก๊าซสังเคราะห์ แทนที่จะเป็นความร้อน [23] ไฮโดรเจนสามารถผลิตได้โดยการวนห่วงเคมีเพื่อออกซิไดซ์เชื้อเพลิงเพียงบางส่วน:

- การปฏิรูประบบไอน้ำมีเทน: $CH_4 + H_2O \Rightarrow CO + 3H_2$ (2-1)

ซึ่งปฏิกริยานี้เป็นผลรวมของ:

$$- \text{ รีดักชัน: } M_xO_y + dCH_4 = M_xO_{y-d} + d(2H_2 + CO) \quad (2-10)$$

$$- \text{ ออกซิเดชัน: } M_xO_{y-d} + dH_2O = M_xO_y + dH_2 \quad (2-11)$$

โดยที่ M และ M_xO_y เป็นตัวแทนของโลหะและรูปออกซิไดซ์ของโลหะพาหะออกซิเจนตามลำดับและ M_xO_{y-d} แทนพาหะออกซิเจนที่ถูกปรีดิวซ์บางส่วน ปริมาณน้ำพิเศษบันทึกไว้ในเกลือออกไซด์ (NiO)

เพราะราคาถูก เป็นค่าต่ำสิ้นเชิงพาณิชย์ที่ดีสามารถเพิ่มสมรรถนะโดยการวางบนตัวรองรับได้ และหาก จ่ายกว่าโลหะ Pt, Au, Ag, Pd รวมทั้งโลหะมีตระกูลอื่น ๆ [11] โดยรูปของปฏิกิริยาจะเป็นดังนี้ [9]



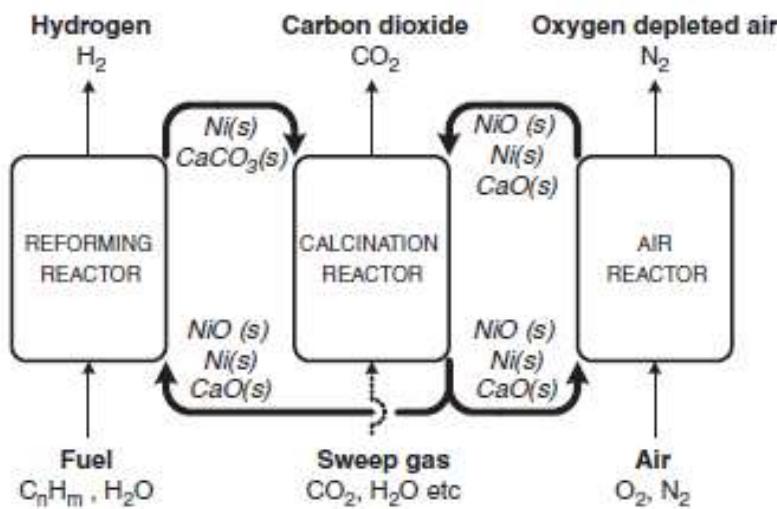
และมีการพิ่นฟูโลหะออกไซด์ดังกล่าวในถังปฏิกิริณ์อากาศ ดังสมการ



ในปริญานิพนธ์ฉบับนี้จะเปลี่ยนจากนิกเกิลไปใช้ทองแดง โดยจะถูกพูดถึงในหัวข้อ 2.7 ต่อไป

2.6 การควบรวมของห่วงเครื่องและการส่งเสริมตัวยการดูดซับ

กระบวนการนี้เป็นการควบรวมของทุกรอบวนการที่ได้ถูกกล่าวถึงทั้งหมด ซึ่งผู้เลือกลือ และ คณะ (2559) ได้ควบรวมและทำการวิจัยเข้มข้น (Intensify) จากกระบวนการของ Ryden และ Ramos (2555) กระบวนการนี้ได้ดังนี้ตามภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6: แผนภาพบล็อก (Block Diagram) ที่ใช้อธิบายกระบวนการ SECLR

กระบวนการนี้ได้ดำเนินการในเครื่องปฏิกิริณ์แบบฟลูอิเด็ด (Fluidized Bed) สามเครื่องซึ่ง ส่วนผสมของอนุภาคประกอบด้วยพาหะออกซิเจนที่เป็นของแข็ง เช่น NiO และตัวดูดซับ CO₂ เช่น CaO ใช้เป็นวัสดุปูเตียง (Bed Material) โดยเตียง (Bed) ในทางวิศวกรรมเคมีนั้น หมายถึงชั้นของของแข็ง (มัก เป็นค่าต่ำสิ้นเชิงพาณิชย์) ที่อยู่ในถังปฏิกิริณ์ ซึ่งจะอยู่นิ่ง (Fixed) หรือประพฤติตนเป็นของเหลว (Fluidized) ที่ได้

เตาปฏิรูป (RFR, R1) ทำงานที่อุณหภูมิประมาณ 540-650 องศาเซลเซียส (°C) 1-1.5 บรรยากาศ (atm.) ที่นี่ไฮโดรคาร์บอนถูกออกซิไดซ์บางส่วนโดยใช้ออกซิเจนจากพลาฟออกซิเจนและไอน้ำตามปฏิกิริยา (2-12) - (2-13) ในขณะเดียวกัน CO_2 ที่เกิดจากการนี้จะถูกจับโดยตัวดูดซับ CO_2 ตามปฏิกิริยา (2-8) ซึ่งคายความร้อน เพื่อป้องกันการเกิดโคล็อกตามปฏิกิริยา (2-4) ส่งผลให้ลดอุณหภูมิที่ต้องการเกิดสมการที่ (2-1) - (2-3) ของตัวเตาปฏิรูปลง และดูดความของสมการ (2-3) ถูกเลื่อนข่าวขณะเดียวกัน โลหะออกไซด์จะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา ตามสมการที่ (2-12) - (2-13) จึงเกิดรีดักชันในเตาที่หากใช้ทองแดงตามที่ระบุในหัวข้อ 2.8 แล้ว จะช่วยลดภาระทางความร้อนได้อย่างมากเนื่องจากทั้งรีดักชันและออกซิเดชันของมันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปฏิกิริยาโดยรวมในเครื่องปฏิกรณ์ปฏิรูปเป็นไปเพื่อการผลิตไฮโดรเจนให้มาก ๆ และดูดความร้อนน้อย ๆ

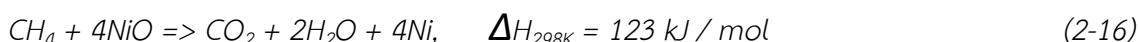
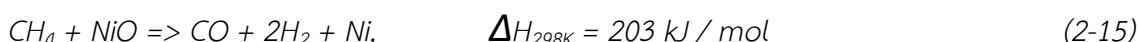
เครื่องปฏิกรณ์เผาปูน (CCR) ผลิตกราสแก๊สกํารบอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ซึ่งจะถูกปล่อยออกมameื่อตัวดูดซับ CO_2 ถูกสร้างใหม่ตามปฏิกิริยา (2-5) เครื่องปฏิกรณ์นี้จะทำงานที่อุณหภูมิ 750 – 950 °C และปฏิกิริยาโดยรวมคือความร้อน อาจมีการให้โลหะกํากษาความลึกเพื่อช่วยในการฟลูอิเดช์

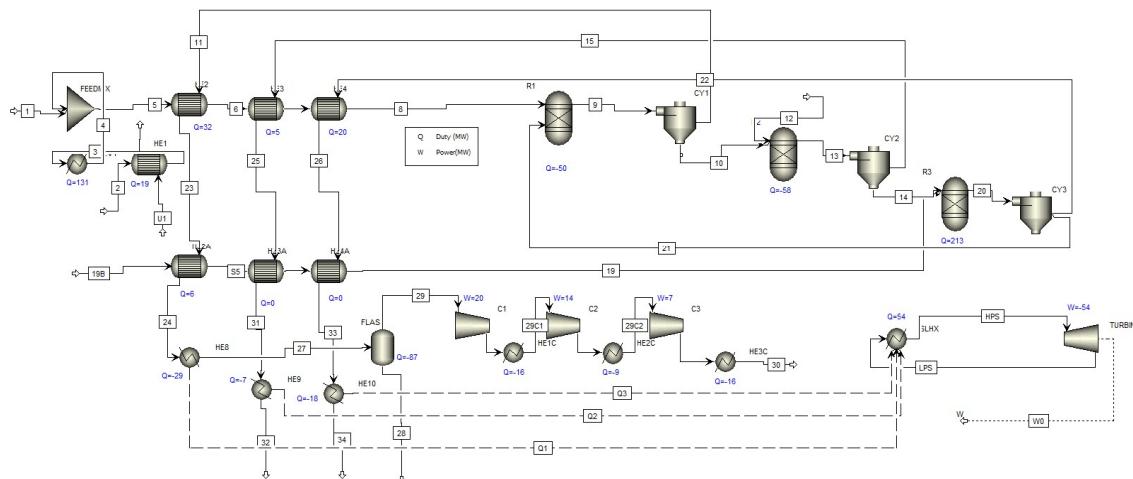
เครื่องปฏิกรณ์อากาศ (AR, OXR) ทำงานที่อุณหภูมิสูง ที่นี่พลาฟออกซิเจนถูก reoxidized กับอากาศตามปฏิกิริยา (2-14), (2-21) ปฏิกิริยาทั้งหมดที่นี่คือคายความร้อน

การให้โลหะของของแข็งจากเครื่องปฏิกรณ์เผาปูนจะแบ่งออกเป็นสองส่วน ในส่วนที่น้อยกว่าของแข็ง NiO และ CaO พร้อมกับโลหะ Ni ส่วนน้อยถูกนำไปยังเครื่องปฏิกรณ์ปฏิรูป ส่วนที่มากกว่าของแข็งที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์เผาปูนจะวิ่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์อากาศ เนื่องจากการให้โลหะเวียนของของแข็งระหว่างเครื่องปฏิกรณ์อากาศกับเครื่องปฏิกรณ์เผาปูนต้องมีปริมาณมากพอสมควรเพื่อที่จะแก้ปัญหาความร้อนของกระบวนการผลิต โดยเฉพาะที่เตาเผาปูน

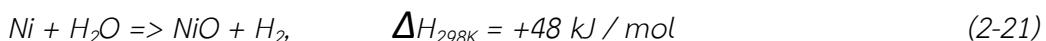
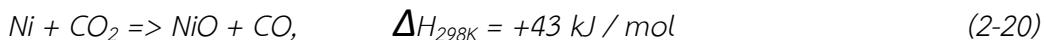
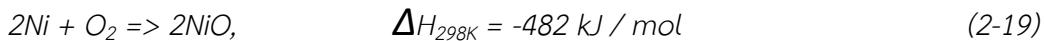
2.7. คำอธิบายกระบวนการ SECLR แบบสมความร้อนของ Antzara [14]

ในการปฏิรูปไอน้ำมีเทน (SE-CL-SMR) มีเทนจะเข้าทำปฏิกิริยากับไอน้ำพร้อมสารดูดซับ CO_2 (คือ CaO) และสารถ่ายเทอกซิเจน (NiO) ในห้องเคมี NiO ถูกรีดิวซ์โดยมีเทนตามปฏิกิริยาต่อไปนี้:





ภาพที่ 2.7 แผนภาพกระบวนการ (Process Flow Diagram) ที่ใช้อธิบายกระบวนการ SECLR พาหะออกซิเจน (NiO) ที่คายออกซิเจนแล้ว (Ni) จะต้องถูกออกซิเดช์ใหม่ในตัวสร้างใหม่โดยออกซิเดช์ที่เหมาะสม เช่น O_2 , CO_2 , CO_2 หรือ H_2O บริสุทธิ์ตามปฏิกริยาต่อไปนี้:



ปฏิกริยาของชีเดชันเหล่านี้เป็นปฏิกริယาคายความร้อนหรือความร้อนสูงขึ้นอยู่กับชนิดของสารออกซิเดนท์บางอย่างที่มีผลกระทำอย่างมากต่อประสิทธิภาพการใช้พลังงานของกระบวนการ SECLR ซึ่งจะมีผลปรากฏในส่วนผลการจำลอง

เริ่มต้น กระระยะเลข 1 จะป้อนมีเทน 1 กิโลเมตรต่อวินาที เข้าไปผสมกับไอน้ำต้มแล้ว ก่อนหน้านี้ น้ำ 3 กิโลเมตรต่อวินาที ป้อนทางกระระยะเลข 2 ที่ 25 องศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) 1 บรรยากาศ (atm.) ถูกต้มจนเดือดใน HE1 (เครื่องแยกเปลี่ยนความร้อน) และ EV1 (เครื่องทำระเหย) แล้วมีสภาวะที่ 150 องศาเซลเซียส 1 บรรยากาศ จากนั้น ก๊าซป้อนผสมจะถูกอุ่นร้อนไปให้กลับกับอุณหภูมิเตาปฏิรูป (T_{ref}) มากที่สุดผ่านกระระยะผลิตภัณฑ์ 3 สาย และเข้าทำปฏิกิริยา กันเอง ร่วมกับของแข็งที่เตรียมไว้

ได้แก่ CaO ที่เป็นสารคูดซับ CO₂ และ NiO หรือ CuO ที่เป็นทั้งพาหะออกซิเจนและตัวเร่งปฏิกิริยาภายในจะเกิดปฏิกิริยาที่ (2-1) ถึง (2-8) และ (2-15) ถึง (2-21) ปฏิกิริยาปฏิรูปโอน้ำ (2-1) ถึง (2-3) เป็นปฏิกิริยาหลักและดูดความร้อน ได้ผลิตภัณฑ์ก๊าซไฮโดรเจนที่ปริมาณและความบริสุทธิ์ขึ้นกับกรณีย่อยของ การจำลอง จากนั้น ใช้โคลน (CY1) จะปั่นแยกก๊าซอุดมไฮโดรเจน (Hydrogen Rich Gas) ที่ลอยขึ้น ด้านบน ออกจากของแข็ง (CISOLID) ที่ตกลงด้านล่าง ของแข็งได้แก่ CaCO₃ และ Cu ที่เพิ่งหมดสภาพจากการใช้งานในฐานะตัวเร่งปฏิกิริยามากมาด ๆ แล้วเข้าเทาออกซิไดซ์ (R2) พร้อมกับอากาศที่มีออกซิเจน “เป็นสัดส่วนสมพันธ์” (Stoichiometric) กับโลหะ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันตามสมการที่ (2-19) - (2-21) หรือ (2-26) – (2-28) ขึ้นกับชนิดโลหะ และจะดูดความร้อนให้ CaCO₃ + NiO/CuO ไปใช้ต่อในเตาเผาปูน (Calcinator, R3) โดยการใช้โคลน (CY2) และก๊าซอุดมในโทรเจนขึ้นด้านบนไปแยก อาร์กอนออกไป และของแข็ง CaCO₃ + NiO/CuO จะลำเลียงความร้อนไปเผาปูนใน R3 ในเตาเผาปูน จะมีก๊าซขับไส คือไอน้ำเดือดยิ่งยวด 0.1 กิโลเมตรต่อวินาทีที่ถูกต้มผ่านระบบแลกเปลี่ยนความร้อน (HXN) เพื่อป้อนความร้อนเสริมให้ R3 เหตุผลที่ต้องเป็นไอน้ำ เพราะง่ายต่อการแฟลซอกราเมื่อสิ้นสุดกระบวนการ ที่ R3 เกิดปฏิกิริยาคายซับขึ้น (2-9) ซึ่งดูดความร้อนอย่างมาก จึงจำเป็นต้องดึงความร้อนจากส่วนอื่น ๆ ของกระบวนการเข้ามามาก ๆ จากนั้น ก๊าซอุดม CO₂ จะถูกใช้โคลน (CY3) เหวี่ยงขึ้นด้านบน ในขณะที่ ตัวเร่งของแข็งพร้อมใช้งาน (CaO + NiO/CuO) ซึ่งเป็น Tear Stream ที่มี CaO 1 กิโลเมตรต่อวินาที และ NiO หรือ CuO 0.5 กิโลเมตรต่อวินาทีอยู่ (เฉพาะกรณีฐาน) จะถูกป้อนเข้าสู่ R1 เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาต่อไป กระแสก๊าซผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 สาย ถูกป้อนเข้าโครงข่ายแลกเปลี่ยนความร้อน (HXN) เพื่อดึงความร้อนไปอุ่น ก๊าซวัตถุดิบ และก๊าซขับไส จากนั้น กระแสก๊าซผลิตภัณฑ์ทั้งหมดจะถูกเป่าเย็น (Cooled down) โดย Heater 3 ตัวเรียกว่า Postcooler จนเหลืออุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ก๊าซไฮโดรเจนจะถูกถังแฟลช (FLASH) นำเข้าออกที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส และถูกอัดความดัน 3 ครั้ง เพิ่มขึ้นครั้งละ 5 บรรยากาศ พร้อมทั้งระบายน้ำความร้อนจนเหลืออุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บรรยากาศ ซึ่งเป็นความดัน มาตรฐานที่ใช้ในการเก็บก๊าซไฮโดรเจนบนผิวของแข็งจำพวกโซไลต์ (Zeolites) โครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ (MOFs) หรือแม้แต่ของแข็งโลหะ-ก๊าซโลหะ เช่น Li-B ในรูป LiBH₄ [30] และใช้ใน อุตสาหกรรมต่อเนื่องต่อไป

เหตุผลที่ผู้วิจัยป้อนน้ำเข้าไปมาก ๆ ถึง 3 kmol/s เพราะการมีน้ำในเตาปฏิรูปมาก ๆ ในขณะมี มีเทน (in the presence of methane) จะทำให้ปฏิกิริยา (2-2) เดินหน้ามากขึ้น [3]

2.8. คตตะลิสต์ประเภทโลหะทองแดง [11]

มันเป็นสิ่งสำคัญที่จะกล่าวถึงว่าการรีดิวช์คิวปริกออกไซด์ (CuO) และออกซิเดชันของทองแดง (Cu) เป็นปฏิกิริยาความร้อน ดังนั้นพาหะออกซิเจนที่อาศัย Cu ไม่จำเป็นต้องใช้ความร้อนเพื่อรักษา อุณหภูมิในการทำงานเพื่อการรีดิวช์ CLR ข้อเสียที่สำคัญของพาหะออกซิเจนฐานทองแดง คืออาจเกิดการ เพาหโลอมเป็นก้อน (Sintering) และการดีฟลuidization (De-fluidization) เพราะจุดหลอมเหลวที่ต่ำของ ทองแดง [11] มันแสดงให้เห็นว่าการใช้ทองแดงสามารถเมบบทาทในการถ่ายเทความร้อนระหว่างสองโซน ปฏิกิริยาในกระบวนการ CLR เนื่องจาก CuO ปล่อยความร้อนในระหว่างการรีดิวช์ด้วยก้าชมีแทนควรรวม กับโลหะอื่นที่ทำปฏิกิริยาอย่าง endothermic (เช่น Fe_2O_3) เพื่อให้การใช้ CuO สามารถ จำกัด การลด อุณหภูมิลงในเครื่องปฏิกิริยานี้เพลิงได้ นอกจากนี้การรวมทองแดงและเหล็กควรปรับปรุงเสถียรภาพทาง กลของพาหะในขณะเดียวกันกับปฎิกิริยาที่ดีทั้งในด้านการรีดิวช์และการเกิดออกซิเดชัน

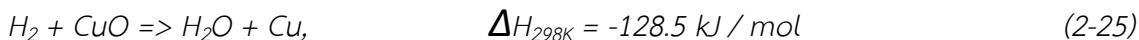
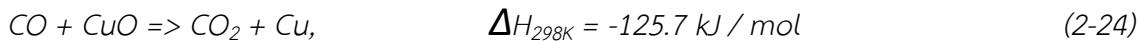
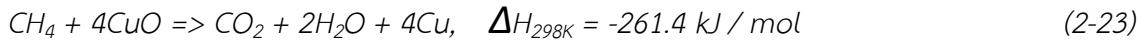
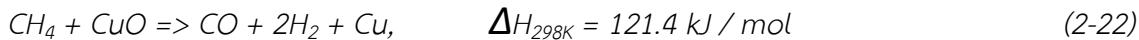
พบว่าอุณหภูมิต่ำสุดสำหรับปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ของพาหะออกซิเจนฐานทองแดง (Cu-Based OC) กับ CH_4 อยู่ที่ 650 องศาเซลเซียส แต่ CO_2 ที่สังเกตเห็นได้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ทว่า อุณหภูมิต่ำสุดที่ Cu-Based OC เกิดปฏิกิริยากับ H_2 และ CO เป็น 300 °C และ 225 °C ตามลำดับ

Adanez และคณะ (2555) ได้แสดงให้เห็นว่า ทองแดงเกิดปฏิกิริยาความร้อน ทั้งในยาม รีดิวช์และออกซิเดชันทั้งในเตาปฏิรูปและถังออกซิเดช์ ตามลำดับโดยผลเป็นพลังงานตามตารางที่ 2.3

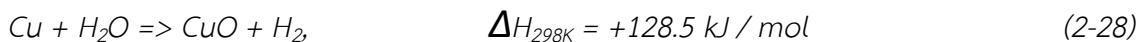
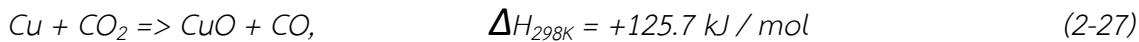
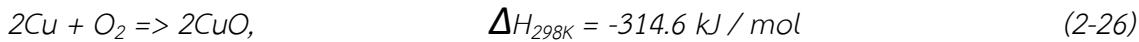
ตารางที่ 2.3 ค่าเอนธัลปีมาตรฐานในปฏิกิริยาเร็ตอคซ์กับโลหะชนิดต่าง ๆ [28]

Redox system	ΔH_f^θ (kJ/mol gas or C)				
	CH_4	H_2	CO	C	O_2
CaSO_4/CaS	158.6	-1.6	-42.7	86.9	-480.5
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}$	107.9	-14.3	-55.4	61.6	-455.1
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$	-16.8	-45.5	-86.6	-0.8	-392.7
CoO/Co	149.5	-3.9	-45.0	82.4	-475.9
CuO/Cu	-178.0	-85.8	-126.9	-81.4	-312.1
$\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$	-236.6	-100.4	-141.6	-110.7	-282.8
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$	-119.5	-71.1	-112.3	-52.1	-341.4
$\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Cu}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	282.2	29.3	-11.8	148.7	-542.2
$\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Cu}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	-24.1	-47.3	-88.4	-4.4	-389.1
$\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{CuAlO}_2$	588.5	105.9	64.7	301.9	-695.4
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$	141.6	-5.8	-47.0	78.4	-472.0
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$	318.4	38.3	-2.8	166.8	-560.3
$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}_2\text{O}_4$	-62.3	-56.8	-98.0	-23.5	-370.0
$\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{FeTiO}_3$	106.5	-14.6	-55.8	60.9	-454.4
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}$	-48.0	-53.3	-94.4	-16.4	-377.1
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$	-396.6	-140.4	-181.6	-190.7	-202.8
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$	126.3	-9.7	-50.8	70.8	-464.3
NiO/Ni	156.5	-2.1	-43.3	85.9	-479.4
$\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	158.6	-1.6	-42.8	86.9	-480.4

หลังจากการเปลี่ยนโลหะจากนิเกลเป็นทองแดง พบร่วมกับปฏิกิริยาของกระบวนการเป็นดังนี้



พาหะออกซิเจนที่คายออกซิเจนแล้วจะต้องถูกออกซิเดชันใหม่ในตัวสร้างใหม่โดยมีตัวออกซิเดอร์ที่เหมาะสมเช่น O₂, CO₂ หรือ H₂O บริสุทธิ์ตามปฏิกิริยาต่อไปนี้:



จากการประมวลผลในเบื้องต้น พบร่วมกับปฏิกิริยา SECLR อาจเกิดการปฏิรูปแบบแห้ง (Dry Reforming) หากกระบวนการ SECLR มีก๊าซ CO₂ จะทำให้กระบวนการกลایเป็น การปฏิรูปร่วมแบบแห้ง และไอน้ำ (CDSR) [7]



2.8. รายละเอียดเพิ่มเติมก่อนการจำลองกระบวนการ [3]

ในปริญญาในพนธน์นี้ เราชำจำลองเทียบเขียงกระบวนการต่าง ๆ ใน [14] โดยใช้โปรแกรม AspenPlus V.8.8 สำหรับกระบวนการที่เกี่ยวข้อง NiO/CuO และ CaO ถูกพิจารณาว่าเป็นตัวออกซิเดอร์

และตัวคูดซับตามลำดับ กระบวนการทั้งหมดขึ้นอยู่กับความร้อนภายในออกที่ไม่มีให้ ความร้อนที่ต้องใช้ภายในกระบวนการอาจเกิดขึ้นได้จากการสันดาปของกระแสป้อนแยก (คายความร้อน) ในงานวิจัยนี้ได้ใช้วิธีการทางอุณหพลศาสตร์ที่ชื่อว่า Peng Robinson (PENG-ROB) ที่มีวิธีการคำนวนน้ำอิสระแบบ STEAMNBS สำหรับกระบวนการ SECLR เพื่อทำนายสมบัติของสารเนื่องจากสารส่วนใหญ่เป็นไฮโดรคาร์บอนและแก๊สเบา ซึ่งไร้ขั้วหรือมีขั้วอ่อน ถึงแมจะมีของแข็งในขณะที่ใช้รูปแบบ SRK ของไอในกรณีของกระบวนการ SR สำหรับการจำลองเครื่องปฏิกรณ์ต่าง ๆ เช่นเครื่องปฏิกรณ์ปั๊มรูป เครื่องปฏิกรณ์อุกซิเดช และเครื่องปฏิกรณ์เผาปุน ผู้เขียนปริญญาในพนธ์ได้ใช้ถังปฏิกรณ์แบบ RGIBBS ที่ตั้งอุณหภูมิคงที่ (Isothermal) เป็นตัวแบบ (Model) ในการจำลอง เพื่อให้โปรแกรมคำนวนสมดุลเคมีตามพัลส์งานในขณะที่ถังปฏิกรณ์แบบ RStoic ได้รับเลือกให้เป็นตัวแบบเตาสันดาปมีเทน ซึ่งได้ถูกตั้งเป็นอะเดียบัติก (Net Duty = 0) ในกระบวนการที่มีส่องมรรคภาค (Substream) คือของไหล (MIXED) และของแข็ง (CISOLID) การแยกได้ถูกจำลองโดยรายแยก (CYCLONE) กระแสป้อน (Feed Stream) ประกอบด้วย ก๊าซมีเทนสันนิษฐานว่าบริสุทธิ์ (Methane was assumed to be pure) การก่อตัวของสารประกอบอื่น ๆ ยกเว้น CH_4 , H_2O , H_2 , CO_2 , CO , Ni , NiO , CaCO_3 , CaO , N_2 และ O_2 ถือว่าไม่เหมาะสมทางอุณหพลศาสตร์ในสภาพที่ถูกสังเกตการณ์ แผนภาพการไหลของกระบวนการของ SECLR และการวิเคราะห์ความอ่อนไหว (Sensitivity Analysis) ถูกใช้เพื่อวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ต่าง ๆ และปริมาณของแข็งโดยเฉพาะทองแดง ที่มีผลต่อตัวแปรตามต่าง ๆ จะถูกแสดงในบทถัดไป

ส่วนสูตรคำนวนปริมาณสารรูปแบบต่าง ๆ และตัวแปรสำคัญบางตัวแปร มีระบุไว้แล้วในภาคผนวก

บทที่ 3

วิธีการและขั้นตอนการจำลองกระบวนการ

- วัสดุอุปกรณ์: - โปรแกรม AspenPlus® V.8.8 พร้อม licence ของสถาบัน.
- โปรแกรม Microsoft® Excel
- โปรแกรม Microsoft® PowerPoint

3.1. ต่อไปนี้เป็นข้ออุปโลกน์ (Assumptions) ของการจำลองกระบวนการครั้งนี้

3.1.1. คำย่อต่อไปนี้...หมายถึง

3.1.1.1 SECLR = Sorption Enhanced Chemical Looping Reforming

3.1.1.2 Q_{3R} = Total Reactor System Net Heat Duty

3.1.1.3 Q_U = Total Utility Duty (MW)

3.1.1.4 Q_{fphd} = Total fundamental proc. NHD. = $Q_{3R} + Q_U$

3.1.1.5 Q_{prs} = Postreactive Net Heat Duty = $Q_{MSC} + Q_{flash}$

3.1.1.6 Q_{aphd} = Applicable Process Net Heat Duty $Q_{fphd} + Q_{prs}$

3.1.1.7 Q_{dot} = Heat per Mole (MJ/kmol)

3.1.1.8 HXN = Heat Exchanger Network

3.1.2. อัตราส่วนของทองแดงต่อมีเทนคือ 0.5 หากเกินนี้จำทำให้เกิดการเผาไหม้แบบห่วงเคมี (CLC)

3.1.3. Tear Stream ถูกตัดครึ่ง (Split) ก่อนรีเซตกระบวนการเพื่อผลการรันที่เที่ยงตรง

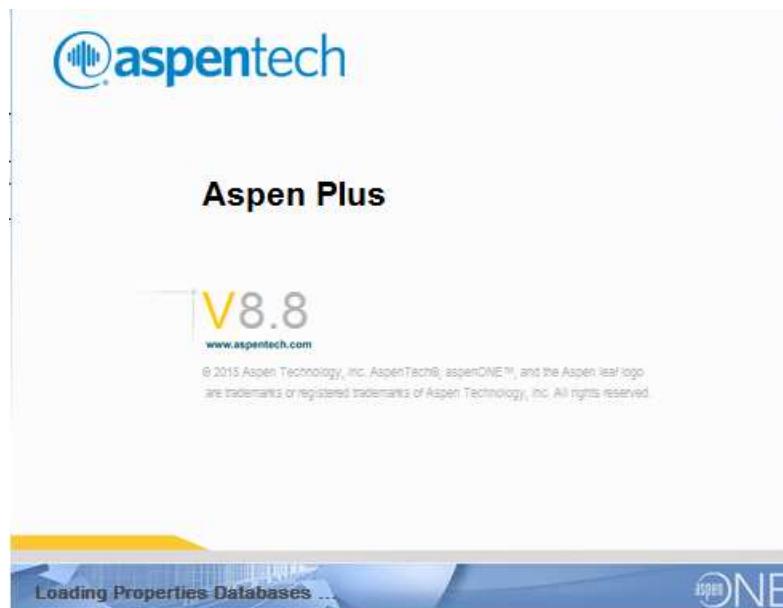
3.1.4. ก้าซธรรมาชาติเป็นแบบแท้ และมีแม่เมี่ยน 1 kmol/s

3.1.5. แบบหน่วย REQUAL ถูกนำมาใช้ในกระบวนการ SMR เพื่อป้องกันการปฏิรูปย้อนกลับ

3.1.6. เตาปฏิรูป (Reformer), เตาออกซิไดزر์ (Oxidizer) และเตาเผาปูน (Calcinator) เป็นหน่วย (Block) แบบ RGIBBS

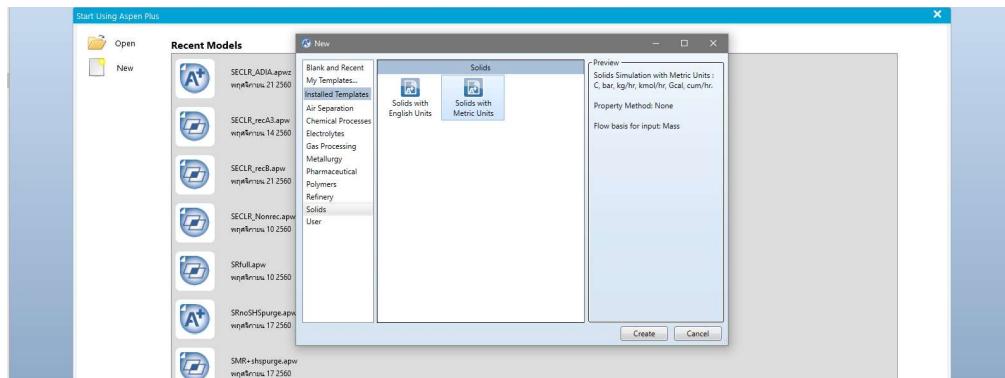
3.1.7. อัตราการไหลของ CaCO_3 ใน Tear Stream ทุกรณีย่อย (ยกเว้น B5 และ C ดูแล้ว) คือ 1 kmol/hr.

- 3.1.8. อัตราการสูบนำไปสู่ 1:3 เพื่อให้ปฏิกิริยา WGS (2-2) เตินหน้าในเตาปฏิรูป
 - 3.1.9. ความร้อนของทุกรอบวนการ (ยกเว้นกรณีฐาน) ได้มาจากการแบ่งมีเทนข้าป้อมไปเผาในเตาสันดาป (Furnace) แบบอะเดียบาริก
 - 3.1.10 วิธีการทางอุณหพลศาสตร์ Peng-Robinson (PENG-ROB) เป็นวิธีการหลักของทุกรอบวนการ
 - 3.1.11. แบบหน่วย SSPLIT ถูกใช้ในการแยกของแข็งออกจากของเหลว และแยกกันโดยสิ้นเชิง
 - 3.1.12. ในกระบวนการ SECLR ไม่มีของเหลวในกระแสของแข็งต่าง ๆ ยกเว้นกระแสที่เพิ่งออกจากถังปฏิกรณ์แต่ละใบ
 - 3.1.13. การตั้งค่าชั้นสูงมีไว้เพื่อเพิ่มความเที่ยงตรงของการจำลองเทียบเคียง (Validation)
 - 3.1.14. อนุภาคถูกกระจายขนาดแบบลอการิทึม (Logarithmic) ตั้งแต่ 0.1-1000 ไมครอน
 - 3.1.15. กระแสป้อนทุกสายมีความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ 25°C
 - 3.1.16. ผลต่างอุณหภูมิกระแสร้งนอก-เข้า ในเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน คือ 20°C
 - 3.1.17. อากาศมีอัตราส่วนโดยโมล O₂ : N₂ : Argon เป็น 0.208333 : 0.75 : 0.041667
- 3.2. เปิดโปรแกรม Aspen Plus V.8.8 โดยต้องเชื่อมต่อคอมพิวเตอร์เข้ากับเครือข่ายของสถาบัน



ภาพที่ 3.1 หน้าจอคอมพิวเตอร์ขณะเปิดโปรแกรม Aspen Plus

3.3. กด New แล้วเลือกเทมเพลตเป็น Solids



ภาพที่ 3.2 แสดงวิธีเลือกเทมเพลต

3.4. ในเมนู properties/components กรอกข้อมูลสารที่อยู่ในระบบได้แก่ CH₄, CO, CO₂, O₂, H₂, H₂O, N₂, และ Ar

Components - Specifications				
	Type	Component name	Alias	
Select components				
CH4	Conventional	METHANE	CH4	
H2O	Conventional	WATER	H2O	
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO	
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2	
H2	Conventional	HYDROGEN	H2	
O2	Conventional	OXYGEN	O2	
N2	Conventional	NITROGEN	N2	
AR	Conventional	ARGON	AR	
CAO	Solid	CALCIUM-OXIDE	CAO	
CACO3	Solid	CALCIUM-CARBONATE-CALCITE	CACO3	
NI	Solid	NICKEL	NI	
NIO	Solid	NICKEL-OXIDE	NIO	

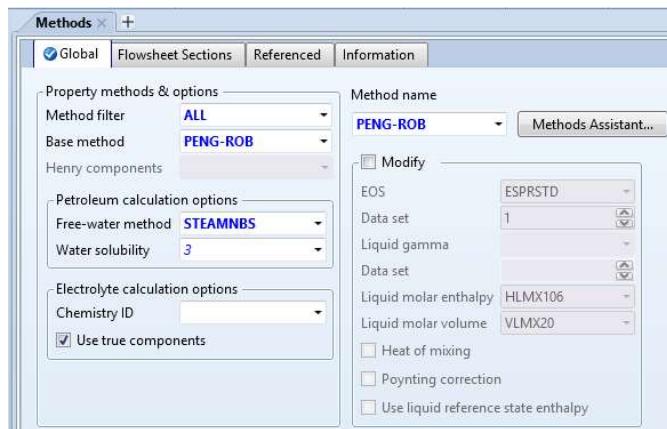
ภาพที่ 3.3 หน้ากรอกชื่อสาร

3.4.1 ให้กรอกสารเพิ่มต่อไปนี้ โดยให้อยู่ในประเภท Solids (รวม Cu+CuO ด้วย)

CAO	Solid	CALCIUM-OXIDE	CAO
CACO3	Solid	CALCIUM-CARBONATE-CALCITE	CACO3
NI	Solid	NICKEL	NI
NIO	Solid	NICKEL-OXIDE	NIO
CU	Solid	COPPER	CU
CUO	Solid	COPPER-MONOXIDE	CUO

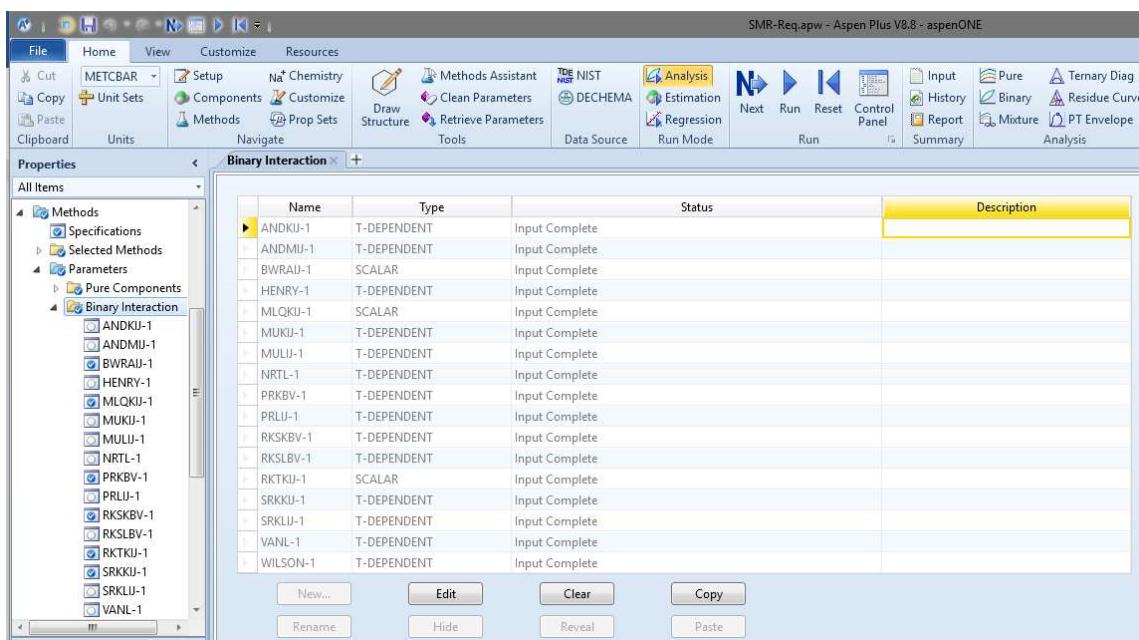
ภาพที่ 3.4 สารที่เป็นของแข็งที่ส่วนใหญ่ของกระบวนการ จะถูกจัดหมวดเป็น CISOLID

3.5. ในเมนู Properties/Methods เลือกกรรมวิธีการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ เป็นวิธี Peng-Robinsson ตามคำแนะนำในบทที่ 2 แล้วตามด้วยวิธีการนำ้อิสระเป็น Steamnbs



ภาพที่ 3.5 แสดงการกำหนดกรรมวิธีการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ ในกรณีปกติ

3.5.1 แล้วควรค่อนเพิร์มพารามิเตอร์ด้วยทุกครั้ง หลังการเลือก Methods



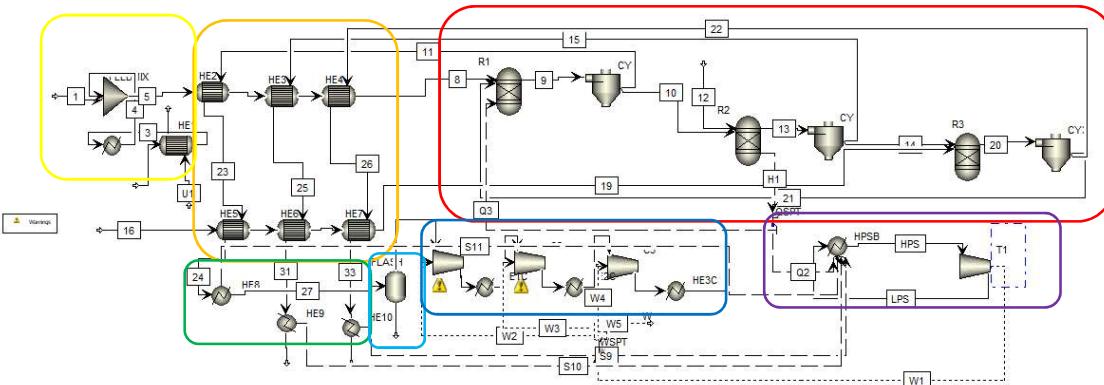
ภาพที่ 3.6 หน้าการยืนยันพารามิเตอร์หลังกำหนดกรรมวิธีฯ

3.6. สลับไปโหมดการจำลอง (Simulation) ณ มุมซ้ายล่างของโปรแกรม และนำข้อมูลตามตารางที่ 3.1 ไปวาด PFD ของกระบวนการกรณฑ์ฐาน (ภาพที่ 3.6) แบบนิเกิล ใส่ค่าแล้วกดรัน (F5) เพื่อໄลค่าไปเรื่อย ๆ

ตารางที่ 3.1 ค่าตัวแปรกรอกต่าง ๆ ในกระแสป้อนและ Tear Stream ตามเลขกระแสน

Flow(kmol/s)	Streams	¹ Ni reoxidation with air			² Ni reoxidation with CO ₂			³ Ni reoxidation with H ₂ O			L ^{out}																																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	U-1	U-2								
Gas	CH ₄	1.00																																											
substream	H ₂ O		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	1.63	1.63	0.5 ³						0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10						
	CO									0.08	0.08	0.5 ³	0.5 ³																																
	CO ₂									0.08	0.08	0.5 ²																																	
	H ₂									3.32	3.32	0.5 ³	0.5 ³																																
	N ₂												0.9 ¹	0.9 ¹																															
	Air													1.2 ¹																															
Solid	CaO														0.19	0.19																													
substream	CaCO ₃														0.81	0.81																													
	NI														0.50	0.50																													
	NO														0.50	0.50																													
T(°C)	25	25	102	150	117	385	422	509	650	650	650	25	650	650	650	25	350	415	501	850	850	405	370	443	529	120	15	15	25	435	120	521	120	1000	215										

3.6.1 โดยໄລ່ສາຍຕັ້ງແຕ່ຮອບ ၆ ຄົງປົກງຽນ 3 ໃນ (ກຣອບແດງ) ໄປຈົນຄົງໂຄງຂ່າຍເຄື່ອງແລກເປີ່ມຢັນ
ຄວາມຮັ້ນ (HXN, ກຣອບສົ່ນ) ແລະ ສ່ວນເຕີມວັດຖຸດົບແລະ ສາຫະຮານູ່ປົກໂກ (ກຣອບເໜື້ອງ) ສ່ວນ Postcooler
(ກຣອບເຂົ້າຢາ) ຄັ້ງແພລະ (ກຣອບຝ້າອ່ອນ) ເຄື່ອງອັດກຳຊອນຸກຣມ (MSC, ກຣອບນ້ຳເຈິນເຂັ້ມ) ແລະ ອ່ານ້ຳ
(Steamloop ກຣອບມ່ວງ) ໂດຍມີກີ່ການຕັ້ງຄ່າຂອງອຸປະກົມແຕ່ລະໜີໃນຊຸດກາພທີ່ 3.8



ກາພທີ່ 3.7 ແສດແພນກາພກຮວມກາ (PFD) ຂອງກຮບວນກາ SECLR ກຣນີ້ຈານ

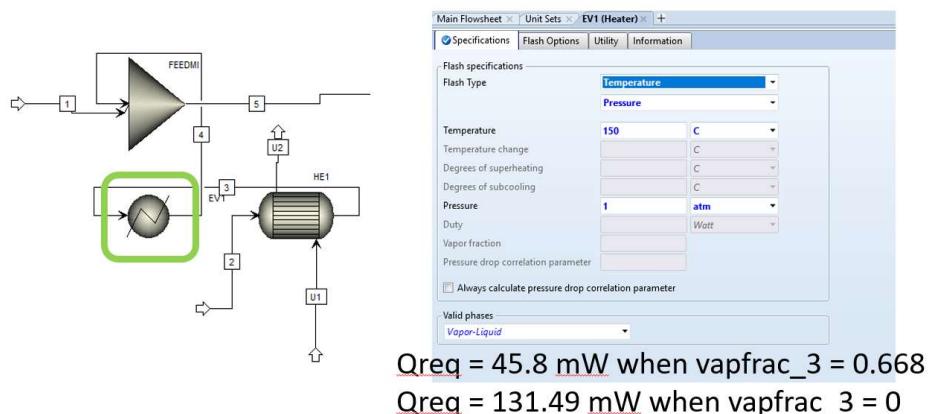
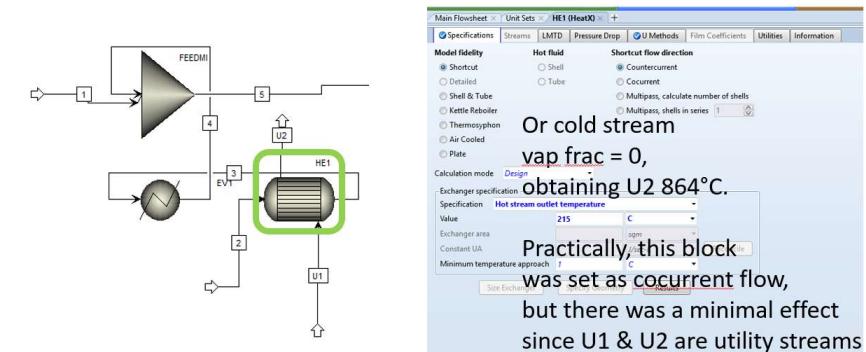
3.6.2 ແລ້ວໄດ້ຜົນການຮັ້ນຄ່າວາລິເດີເບື້ອງດັ່ນນາມ ພຍຍາມທຳໄຫ້ຄ່າອັດກາພາກໄໜລແລະສ່ວນປະກອບ ມີ
ຄ່າຕຽນກັບທີ່ມີຄ່າຕຽນກັບ (ເນພາະຂອງນິເກີລ) ໂດຍກຳນົດການຕັ້ງຄ່າຂຶ້ນທີ່ 3.8

3.7. ວາລິເດີຂຶ້ນທີ່ 2: ການແປຣັນປົມານິເກີລໃນ SECLR

3.7.1 ວິທີໄລ່ຄ່າທີ່ຖືກຕ້ອງ

3.7.1.1. ທຳການຕັດສາຍ Tear Stream (Break Stream) ແລ້ວກຽບຮື້ອງຈົນ ຈາກນັ້ນ ຮັນໃໝ່ທີ່
ຄ່າເຮີມດັ່ນ (ທີ່ CuO = 0.5 kmol/s ແລະ ອາກາສ 1.2 kmol/s) ໂດຍອຸນຸໂລມ (ຈີ້ນໄປເຄີ່ງ 1 kmol/s CuO, 2.4
kmol/s Air) ແລະ ປົກໂກ (ລົງໄປເຄີ່ງ 0 kmol/s CuO+Air)

Settings for each block – HE1



ภาพที่ 3.8 แสดงการตั้งค่าหมวดไอโน๊ชันดีไซน์ของเครื่องร้อน (HE1) และชนิดระหว่างประเทศ (EV1) ซึ่งน้ำจะรับหิ้งความร้อนสัมผัส (Sensible Heat) และความร้อนแฝง (Latent Heat)

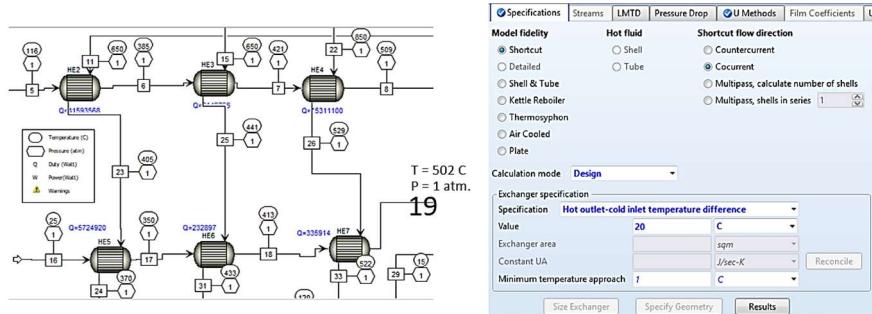
Stream Results – the reactant prep. zone

Stream	Temp. (°C)	Pres. (atm)	Comp. (kmol)
1	25	1	1.00; CH4
2	25	1	3.00; H2O
3	101.8986	1	3.00; H2O (with vapfrac = 0.668 when U2 = 250°C)
4	150	1	3.00; H2O
5	116.4739	1	1.00; CH4 3.00; H2O
U1	1000		4.13; air with <u>vapfrac</u> , following: O2 = 0.208333 N2 = 0.75 Ar = 0.041667
U2	250 / 864@coldstream vapfrac = 0	1	4.13; air

ภาพที่ 3.9 แสดงกราฟแสดงผลของการรับหิ้งของสารปฏิกัดในกรณีที่ไม่มีการรับหิ้ง

Settings for the HXN

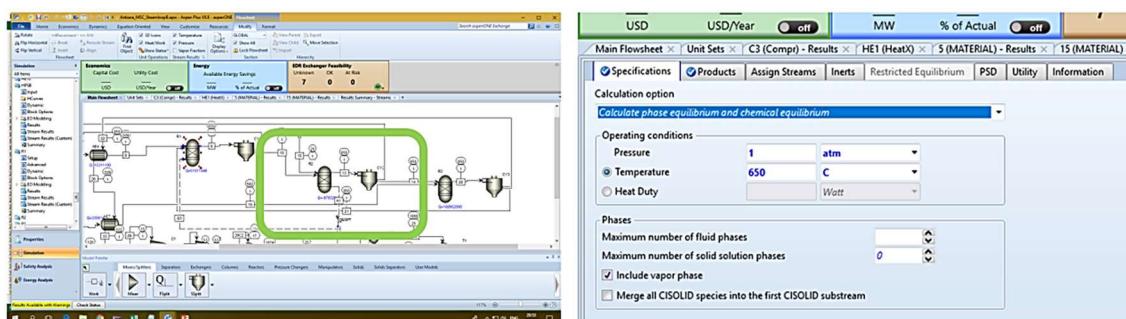
The outlet cold stream temperatures were fixed in accordance of Antzara et al.(2015) scheme 3



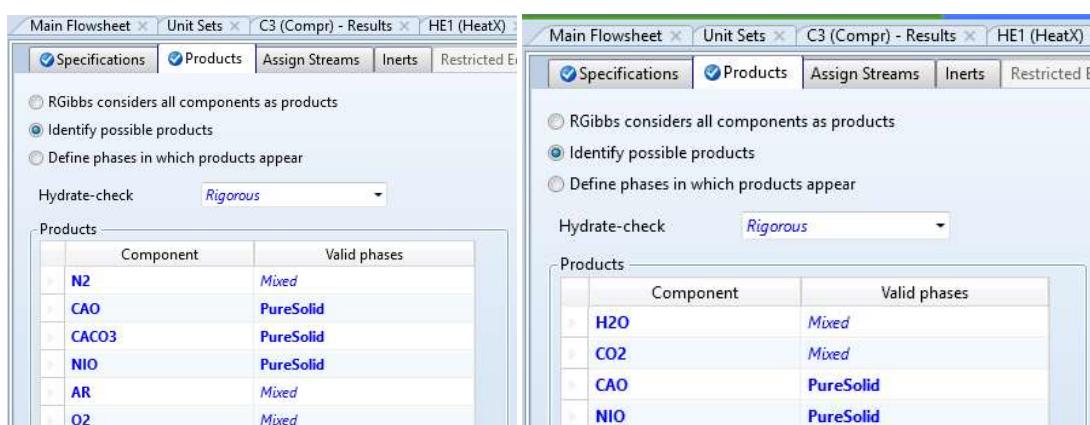
The stream conditions are displayed on the banners above, while the stream compositions are down below.

Stream	Compositions (kmol/hr)	Stream	Compositions (kmol/hr)
5-6-7-8-9	3.0 mol H ₂ O + 1.0 mol CH ₄	11-23-24	0.0247445 CH ₄ , 1.629493 H ₂ O, 0.080004 CO, 0.081164 CO ₂ , 3.321018 H ₂ , 6.6111E-23 O ₂
16-17-18-19	0.1 mol H ₂ O	15-25-31	6.722E-14 O ₂ , 0.9 N ₂ , 0.05 Ar
22-26-33	0.1 H ₂ O, 0.8140873 CO ₂		

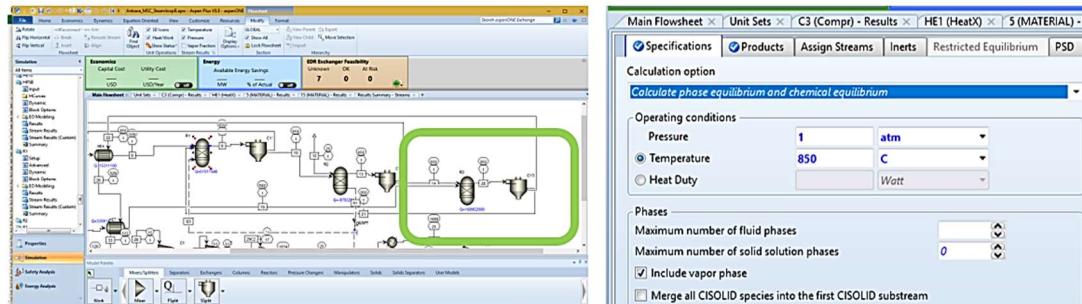
ภาพที่ 3.10 แสดงการตั้งค่าเครื่อข่ายแลกเปลี่ยนความร้อน (HXN)



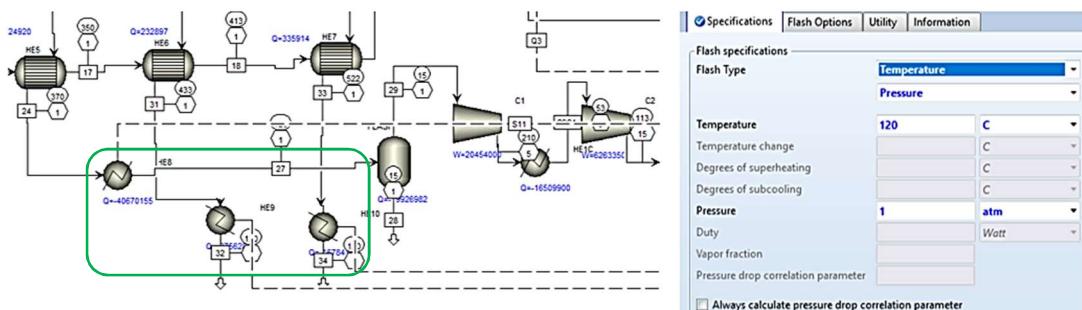
ภาพที่ 3.11 แสดงการตั้งค่าเตาอุกซีไดซ์ โดยอยู่สภาวะเดียวกันกับเตาปฏิรูป
(ยามปกติ เตาปฏิกรณ์ทุกใบไม่ถูกบังคับผลิตภัณฑ์)



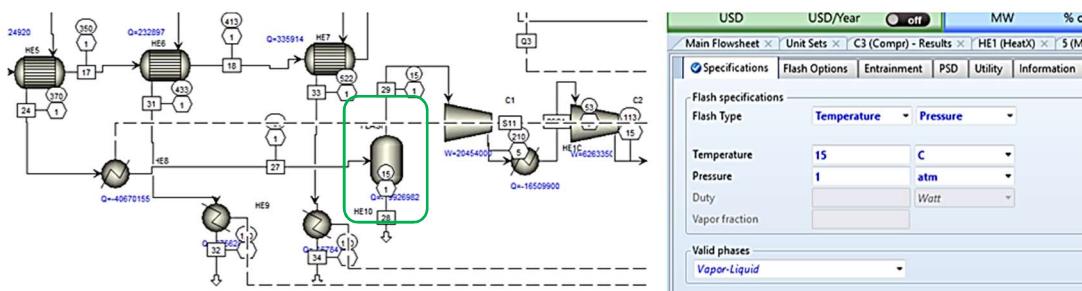
ภาพที่ 3.12 ในยามจำลองเทียบเคียง (Validation) เตาอุกซีไดซ์และเตาเผาปูนจะถูกบังคับผลิตภัณฑ์



ภาพที่ 3.13 แสดงการตั้งค่าเตาเผาปุ๋น

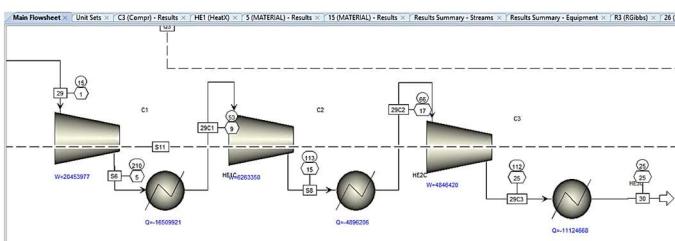


ภาพที่ 3.14 แสดงการตั้งค่าที่หล่อเย็น (Postcoolers)



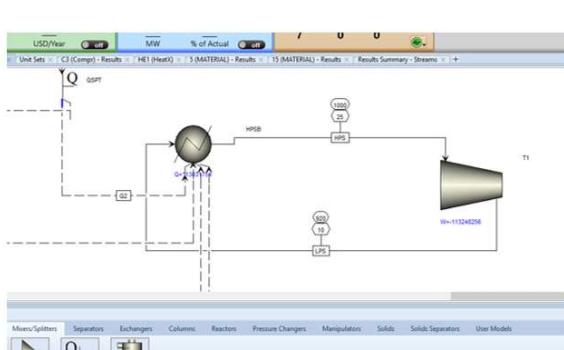
ภาพที่ 3.15 แสดงการตั้งค่าถังแฟลช (KO-Drum)

$\text{Eff} = 0.85$, $\text{emech} = 1$ $\text{Pc1}=5\text{atm}$ $\text{Pc2}=15\text{atm}$ $\text{Pc3}=25\text{atm}$



Compositions (kmol); 0.0247445 CH₄, 0.0477609 H₂O, 0.080004 CO, 0.0811637 CO₂, 3.321017 H₂.

ภาพที่ 3.16 แสดงการตั้งค่าและผลการรันเครื่องอัดก๊าซอนุกรม (MSC)



- Isentropic turbine, eff = 0.85 Pout = 10 bar (or other initial guesses)
- P_heater = 25 or 40 atm (depending on the case), received heat from postcoolers (slide 15)
- Tear steam; (Trial & Error guess), but need to give sufficient energy to the MSC
- $\Delta W = 0.85W_{\text{turbine}} - (\sum W_{\text{msc}}/0.85)$
 - ΔW must be negative to obtain surplus

ภาพที่ 3.17 แสดงภาพประกอบและระเบียบวิธีเดาค่า Tear Stream ในวงจรไอน้ำ (Steam loop)

3.7.1.2. ทุก ๆ ครั้งที่จะเปลี่ยนค่า CuO ควรทำการตัดสาย Tear Stream (Break Stream) แล้วกดรีเซ็ท จากนั้น รันใหม่ที่ค่าใหม่ ต่อสายกลับ แล้วรันอีกครั้ง วนเวียนไปทุก ๆ 0.1 kmol/s CuO ที่เปลี่ยนไป หรือระยะห่างที่คุณต้องการ

3.7.1.3. บันทึกผลทุกครั้งหลังการรันหลังการต่อสายกลับ แล้วย้อนกลับไปข้อ 3.7.1.2

3.7.1.4. สร้างกราฟหลังการรันจนครบทุกค่า 0 - 1 kmol/s CuO

3.7.2 สร้างกราฟหลังการรันจนครบทุกค่า 0 - 1 kmol/s CuO และเปรียบเทียบกับกราฟ CuO:CaO ของต้นฉบับ หากไม่ตรง ให้แก้ปัญหาตามข้อ 3.8 จนได้กราฟตามภาพที่ 3.10

3.8. การตั้งค่าชั้นสูงสำหรับการปรับค่าการแปรผันเทียบเคียง (Validative Variation) ให้เที่ยงตรง

3.8.1 ตัด Tear Stream แล้วกดรีเซ็ท

3.8.2 ตั้งค่าต่อไปนี้ในหมวดลูก (Children) ต่าง ๆ ใน Setup Folder

3.8.2.1. Stream Class -> MixCISolid

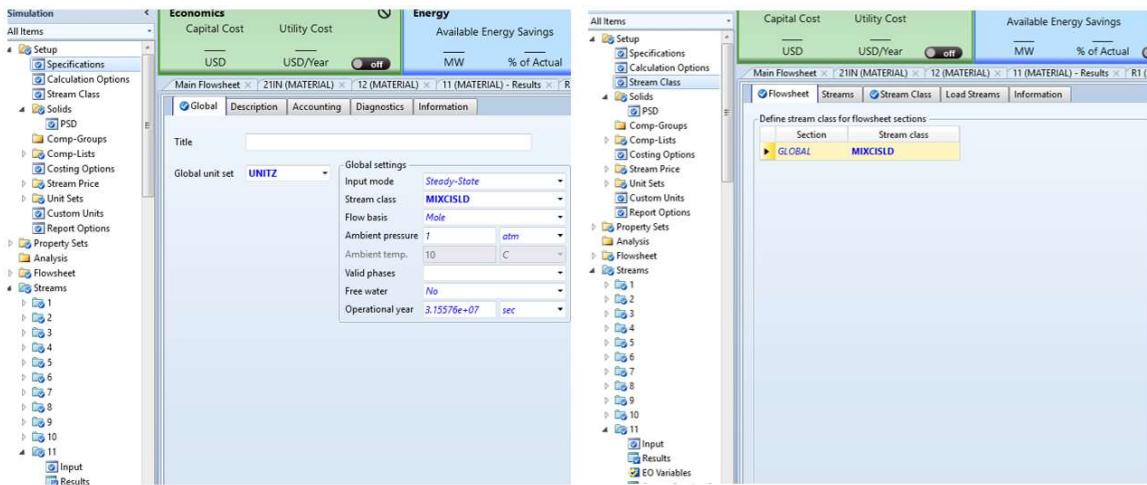
3.8.2.2. Solids->PSD-> Mesh Type: 10-interval-Logarythmic, 0.1-1000 microns แล้วกดปุ่ม Create PSD mesh เป็นอันเสร็จสิ้น

3.8.2.3. ในโฟลเดอร์ Property Sets ตั้ง “ชุดสมบัติ” ขึ้น 2 ตัว

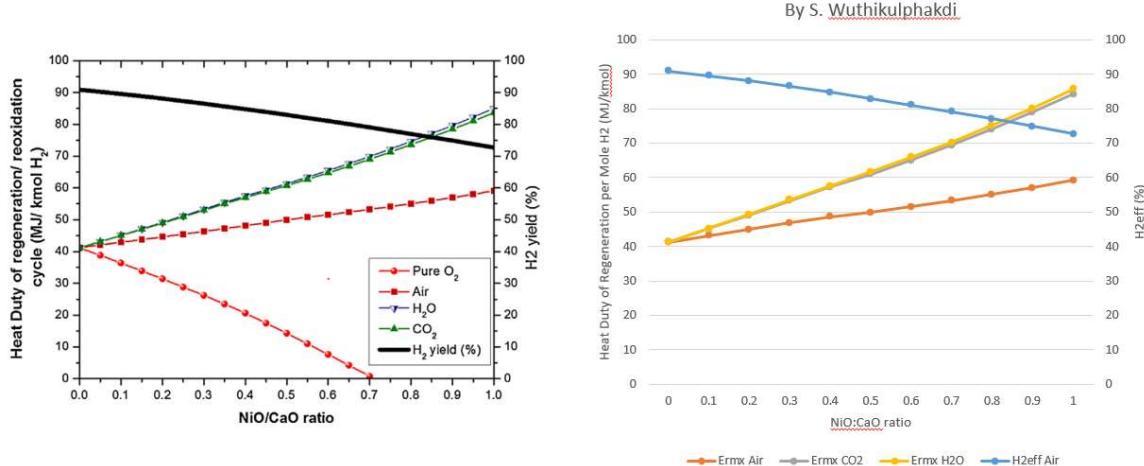
3.8.2.3.1. Substream ALL: Massfrac

3.8.2.3.2. Substream CISOLID: SMD (Sauter mean Diameter)

3.8.3 กลับไปข้อ 3.7 เมื่อเสร็จสิ้นขั้นตอนที่ 8.2



ภาพที่ 3.18 แสดงตัวอย่างการตั้งค่าขั้นสูงใน Settings folder ของหน่วยจำลอง ในภาคีของ Stream Class



ภาพที่ 3.19 แสดงกราฟการแปรผันเทียบเคียงนิเกิล

3.9. โดยใช้กระบวนการเดิมคือกรณีมาตรฐาน หรือกรณีฐาน ที่ทองแดงมาแทนที่นิเกิล

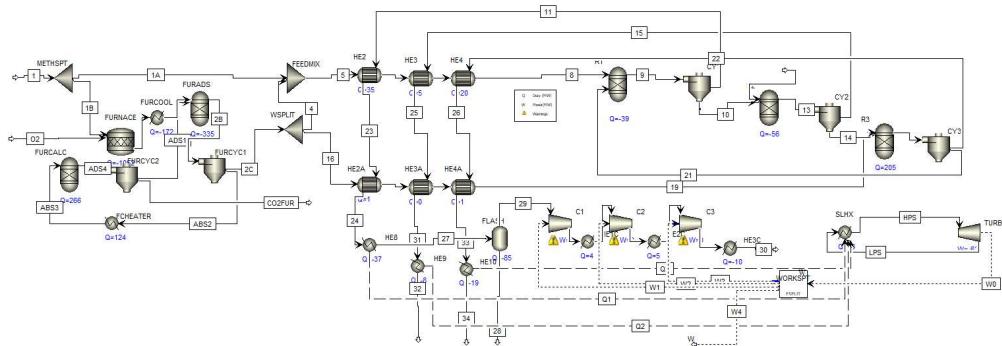
3.9.1 ทำการจำลองดูธรรมาศติระบบ (Pilot Simulation)

3.9.2 แปรผัน (Vary) อุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ 3 ใบ โดยทำทีละใบ แล้ว จำลองแปรผันแบบ Sensitivity Analysis (อยู่ใน Model Analysis Tools) โดยต้องกำหนด (Define) แปรตามอย่างน้อย

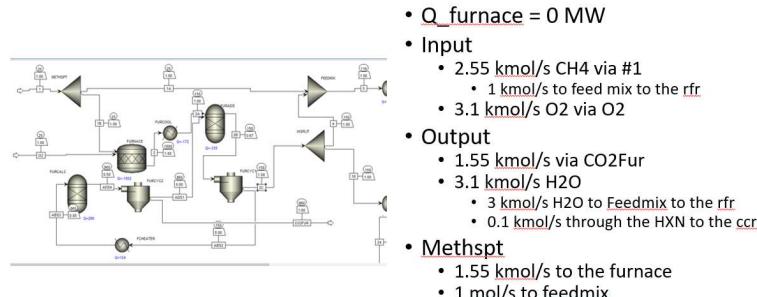
7 ตัว ได้แก่ yH_2 , nH_2 , nCO_2 , total yN_2 , Q_{3R} , และ Q_{prs} (คือ $Q_{msc} + Q_{flash}$) บันทึกผล สร้างกราฟ และ วิเคราะห์กราฟ มีเกณฑ์พิจารณาสภาวะอุปติมัมอย่างน้อย 5 ข้อ คือ 1) พลังงานสะสมต่าง ๆ e.g. Q_{3R} , Q_{fphd} , Q_{aphd} , 2) nCO_2 , out 3) nH_2 , 4) yH_2 และ 5) yN_2

3.9.3 ลองรันใหม่ภายใต้สภาวะอุปติมัม ในที่ได้แก่ $T_{rfr} = T_{oxr} = 580$ และ $540^\circ C$

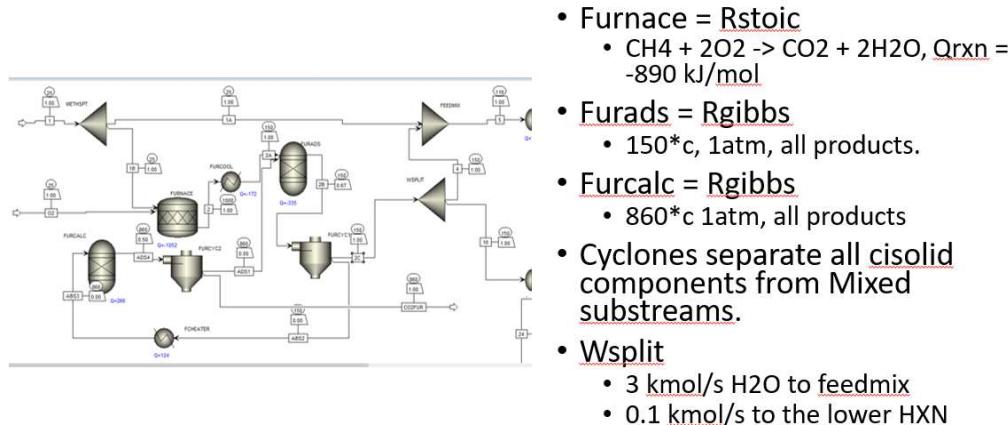
3.9.4 แปรผันผลของปริมาณทองแดงใน Tear Stream หลังการปรับอุณหภูมิเตาปฏิกรณ์ 2 ใบหน้า (R1+2) โดยกำหนดตัวแปรตามอย่างน้อย 7 ตัว เช่นข้อ 3.9.2 บันทึกผล สร้างและวิเคราะห์กราฟ 3.10. ปรับเปลี่ยนกระบวนการกรณ์ฐานให้เป็นกรณ์ A กล่าวคือ มีเตาเผาอะเดียบัติกที่มีเมเทนเข้า 1.55 โมลเข้ามาพร้อมอากาศที่สัมพันธ์กันเชิงปริมาณสาร (Stoichiometric) ตามสมการที่ (2-30) จะได้ก๊าซ CO_2 1.55 โมลที่สมควรถูกดูดซับออกโดยระบบ Carbonation-Calcination กับน้ำ 3.1 โมลที่อุณหภูมิ $150^\circ C$ ป้อนในฐานะวัตถุดิบ 3 โมล และในฐานะก๊าซขับไส้ 0.1 โมล กระบวนการกรณ์ A จะตรงกับภาพที่ 3.11 โดยมีการตั้งค่าสารรับประทานตามกลุ่มภาพที่ 3.12 และใน Tear Stream รอบเตาเผาจะมี CaO 1.55 kmol/s



ภาพที่ 3.20 ภาพแสดงกระบวนการในกรณ์ A



ภาพที่ 3.21 ภาพแสดงการตั้งค่าสารรับประทานของกระบวนการกรณ์ A



ภาพที่ 3.22 ภาพแสดงการตั้งค่าสารรูปโภคของกระบวนการกรณี A (ต่อ)

3.10.1. เมื่อจัดระเบียบกระบวนการดังกล่าวเรียบร้อยแล้ว ให้รันปกติที่อุณหภูมิเตาปฏิรูปและอุณหภูมิเตาออกซิเดอร์ที่เท่ากัน 2 ที่ คือ... แล้วบันทึกผล แต่ไม่ต้องวัดกราฟ

3.10.1.1 540°C เพราะเป็นจุดที่ในไตรเจนจะมีการดอย่างน้อย N3.0

3.10.1.2 580°C เพราะเป็นจุดที่ให้ไฮโดรเจนมากที่สุด

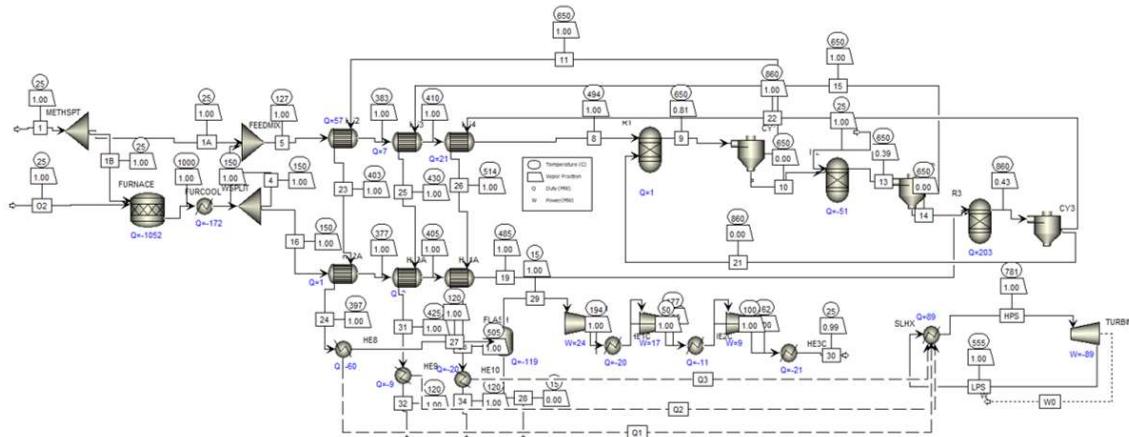
3.10.2. จากนั้น แปรผันอุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ 3 ไป โดยทำทีละไป แล้ว จำลองแปรผันเช่นเดียวกับข้อ 3.9.2 ซึ่งพบว่ากรณี A แตกต่างกับกรณี E_1 ในด้านดุลพัลส์งาน (คายความร้อนมากกว่า) และปริมาณ CO_2 ที่ถูกปล่อย (มากกว่า STD case เช่นกัน) วิเคราะห์หาอุณหภูมิเตาปฏิกรณ์ 2 ใบหน้าที่เหมาะสม (7 ตัวแปรในข้อ 3.9.2) แล้วตั้งค่าใหม่ให้พร้อมสำหรับการรันปกติ และการแปรผันผลของทองแಡงต่อกระบวนการกรณีนี้

3.10.3. แปรผันผลของปริมาณทองแಡงใน Tear Stream หลังการปรับอุณหภูมิเตาปฏิกรณ์ 2 ใบหน้า ($R1+2$) โดยกำหนดตัวแปรตามอย่างน้อย 7 ตัวเช่นข้อ 3.9.2 บันทึกผล สร้างวิเคราะห์กราฟ

3.11. จากนั้น แปลงกระบวนการกรณี A เป็นกรณี B (ความเชฟกระบวนการในรูปไฟล์ .apw ทุกครั้งหลังเปลี่ยนกรณีของกระบวนการ SECLR)

3.11.1. กระบวนการ B มีการแยกมีเทนสายป้อนไปเผา 1.55 โมลกับอากาศที่สัมพันธ์กันเชิงปริมาณสารเหมือนกับกรณี A เพียงแต่ว่าไม่ดูดซับแยก CO_2 1.55 kmol/s ออกจาก

แต่กับน้ำ CO_2 1.5 kmol/s เข้าไปทำปฏิกิริยาปฏิรูปแบบแห้งกับมีเทนแทน พร้อมกับน้ำ 3 มอล จึงเกิดเป็นกระบวนการปฏิรูปผสมแบบแห้งและไอน้ำ (Combined Dry and Steam Reforming, CDSR) ซึ่งเป็นการนำ CO_2 ไปใช้ต่อในสารตั้งต้นร่วมในการปฏิรูปมีเทน



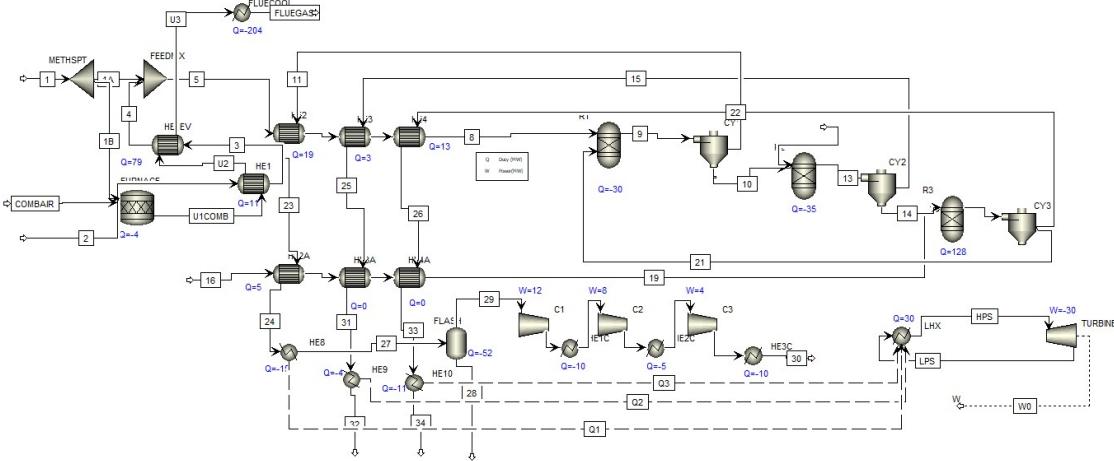
ภาพที่ 3.23 ภาพแสดงกระบวนการในกรณี B

3.11.2. จากนั้น แปรผันอุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ 3 ใบ โดยทำทีละใบ แล้ว จำลองแปรผัน เช่นเดียวกับข้อ 3.9.2 บันทึกและวิเคราะห์ผล หากดูอุบติไมซ์ ซึ่งนั่นคือ $T_{\text{rfr}} = T_{\text{ccr}} = 620^\circ\text{C}$ เพราะถึงแม้จะไม่ใช่จุดที่ทำให้ไฮโดรเจนมีคุณภาพดีและปริมาณมากที่สุด แต่ก็ทำให้ในตอร์เจนบริสุทธิ์พอที่จะใช้ประโยชน์ได้ (N2.2)

3.11.3. เมื่อปัญหาของเรารีบุรุษที่ไม่บริสุทธิ์เนื่องจากการปฏิกริยาปฏิรูปไอน้ำรวม (2-3) ที่ถูก CO_2 รบกวนสมดุลจนเลื่อนชัย เราจึงต้องแปรผันปริมาณ CaO ในระบบต่อผลของ 7+ ตัวแปร เช่นเดียวกับข้อ 3.9.2 เลือกสภาวะ $n\text{CaO}$ เดิม (B2) เพื่อยับกับสภาวะ $n\text{CaO}$ ใหม่ (B_x) ซึ่งอยู่ณ จุดที่ระบบอิ่มตัวกับการปล่อย CO_2

3.11.4. แบ่งกรณีย่อย เป็น B2 ($n\text{CaO} = 1 \text{ kmol/s}$) และ B_x ($n\text{CaO} = 2.y \text{ kmol/s}$) เพื่อให้ในการ แปรผันปริมาณผงทองแดงใน Tear Stream กับอีก 7+ ตัวแปรตามที่เหลือ บันทึกผล วัดกราฟ และวิเคราะห์ผล

3.12 จากนั้น แปลงกระบวนการกรณี B เป็นกรณี C ซึ่งเป็นกระบวนการแบ่งมีเทนป้อนเข้าบางส่วนไปเผาโดยอีกส่วนเข้าเตาปฏิรูปที่นำก๊าซไออกซี (Flue Gas) ที่ได้มา ($n\text{Air} + SF1B$) kmol/s



ภาพที่ 3.24 ภาพแสดงกระบวนการในกรณี C

(ของกรณีเผาไหมส้มบูรณ์) ไปต้มน้ำให้เดือดเป็นไโอที่ 150°C , 1atm. โดยใช้ HX และวัดอุณหภูมิ (postBT) และความร้อนของไօเสียหลังออกจากหม้อน้ำ ($Q_{f\text{cool}}$) เพื่อทดสอบว่าเตาจะเดียบติกยังสามารถแบ่งพลังงานให้ส่วนปฏิกรณ์ (3R) ออกจาก Flue cooler ได้หรือไม่ ภาพประกอบกรณีคือภาพที่ 3.14

3.12.1. เพื่อหาจุดที่ความร้อนพองเพียงและไม่ขาดแคลน จึงต้องแปรผันอัตราส่วนการแบ่งกระแสป้อน (SF1A ที่เข้าเตาปฏิรูป) และปรับดุลมวลน้ำและของแข็งตาม SF1A ในขณะเดียวกันด้วย เป็นอัตราส่วนเดียวกันเพื่อหาจุดที่ภาระความร้อนพื้นฐานพอดีกัน ($Q_{fphd} = Q_{3R} + Q_U = 0$) เมื่อได้อัตราส่วนที่เหมาะสมและดุลมวลแล้ว จะได้อัตราส่วน SF1A ที่เหมาะสมต่อการแปรผันของทองแดงต่อไป

3.12.2 แปรผันทองแดงแยกเช่นกับทุกกรณีที่ผ่านมา ศึกษาเป็นผลของ 7+ ตัวแปรตาม

3.13 จัดระเบียบข้อมูลที่ร่วบรวมได้จากการจำลอง เพื่อสะท烁ต่อการวิเคราะห์และพิจารณาสภาวะเหมาะสมของกรณีย่อยต่าง ๆ

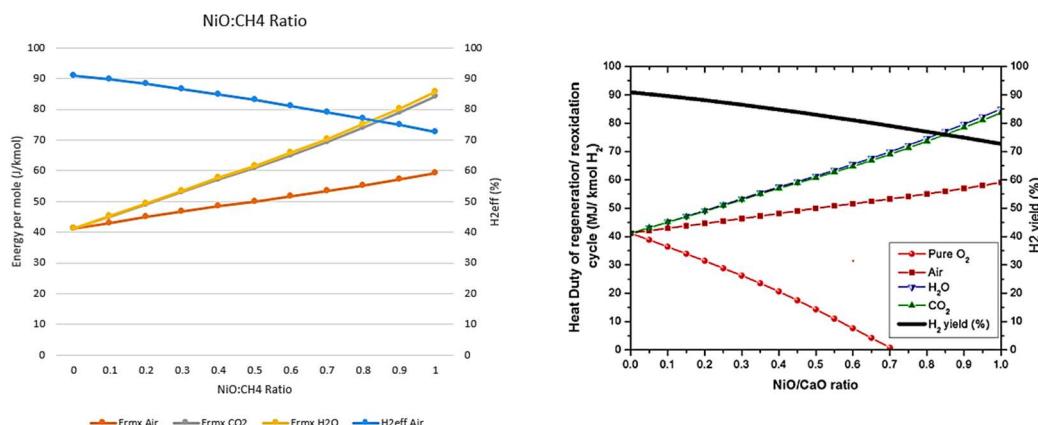
3.14 รวบรวมข้อมูลเชิงตัวเลขของตัวแปรตามต่าง ๆ (yH_2 , nH_2 , yN_2 , $CH_4\text{conv}$, $nCO_{2,\text{total}}$, Q_{3R} , Q_U , Q_{prs} , Q_{fphd} , Q_{aphd} ฯลฯ) ของสภาวะที่เหมาะสมจากกรณีทั้งหมด จัดทำเป็นตารางสำหรับวาดกราฟแท่งเพื่อความชัดเจนในการเบรียบเทียบและการเลือกกระบวนการกรณีย่อยตามสถานการณ์ที่เหมาะสม

บทที่ 4

ผลการจำลอง การวิเคราะห์ และการอภิปราย

4.1 การจำลองเทียบเคียง (Validation)

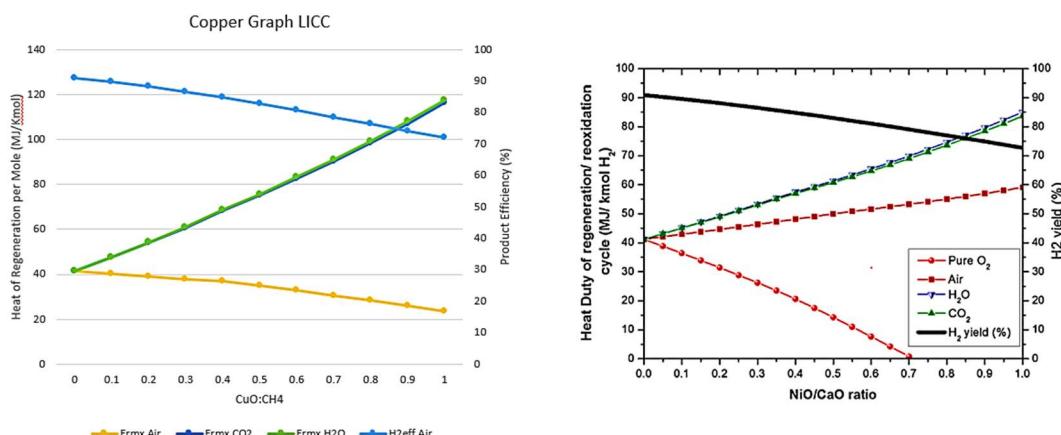
ผู้วิจัยได้จำลองแบบจากการกระบวนการ SECLR ของคุณ Antzara และคณะ (2557) โดยดึงข้อมูลเพิ่มเติมสำหรับพารามิเตอร์ต่าง ๆ จากบทความไม่กล้าเคียง เช่น บทความของผู้เลื่องลือ และคณะ (2559) อุดมโชค และคณะ (2559) คุณ Jang และคณะ (2559) และ คุณ Ryden & Ramos (2555) เป็นต้น ผู้วิจัยได้ใช้โลหะนิเกลเป็นพาหะออกซิเจน และได้ผลตรงกับต้นฉบับ ดังนี้ คือ มีอัตราการผลิต (nH_2) ที่ตรงกับต้นฉบับ คือ 3.32 kmol/s ประสิทธิภาพการผลิตตามปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometric Hydrogen Efficiency, $H_2\text{eff}$) ร้อยละ 83 โดยที่ อุณหภูมิเตาปฏิรูป และเตาออกซิเดช์ คือ 650 องศาเซลเซียส และความดัน 1 atm. โดย โดยมีสภาวะของเตาเผาปุน คืออุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และความดัน 1 atm. โดยน้ำหลังการเหล็กออกไม้มีได้ถูกวนลูปเพื่อรักษาอัตราการป้อนน้ำให้คงที่ที่ 3 kmol/s ภายใน Tear Stream มี CaO อยู่ 1 mol เพราะว่าเพื่อลดภาระทางความร้อนของเตาปฏิรูปและต้องการให้สมดุลตามสมการที่ (2-3) ในบทที่ 2 เลื่อนขวาไปทางไฮโดรเจน (The equilibrium shifts rightwards toward Hydrogen)มาก ๆ และ NiO อยู่ 0.5 mol



ภาพที่ 4.1 แสดงผลการจำลองเทียบเคียงบทความของคุณ Antzara et al. (2014) ในกรณีนิเกล เพราะหากมากกว่านี้ จะทำให้ได้ไฮโดรเจนขาดออกน้อยลง เพราะโลหะออกไซด์ที่มากเกินไปจะทำให้เกิดการเผาไหม้แบบห่วงเคมี (Chemical Lopping Combustion, CLC) ซึ่งเป็นการออกซิเดชันแบบเต็มขั้น

ตามสมการที่ (2-16) เหตุผลที่ผู้วิจัยที่ใช้ไอน้ำ 3 โมล เพราะว่าต้องการให้เลื่อนสมดุลการสับเปลี่ยนกําช-น้ำ (2-2) ให้เกิดมาก ๆ ซึ่งทำให้เกิดประสิทธิภาพไฮโดรเจนตามปริมาณสารสัมพันธ์ ($H_2\text{eff}$) อย่างน้อยเกินร้อยละ 80 ส่งผลให้ไฮโดรเจน มีความบริสุทธิ์ประมาณร้อยละ 97 และมีเทนถูกใช้เกือบทั้งหมด

ผลการจำลองตามภาพที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่า นิกเกิลที่มีมากทำให้เกิด CLC แม้มันจะแบ่งเบาภาระเตาเผาปูนได้ในเบื้องต้น แต่มันก็ทำให้เตาเผาปูนมากพลิกงานมากขึ้นในบันปลาย เกิด CO_2 มากขึ้นทำให้ต้องใช้พลังงานมากขึ้นในการทำความสะอาด (Regenerate) ของแข็งตัวเร่ง ($CaO + NiO/CuO$)

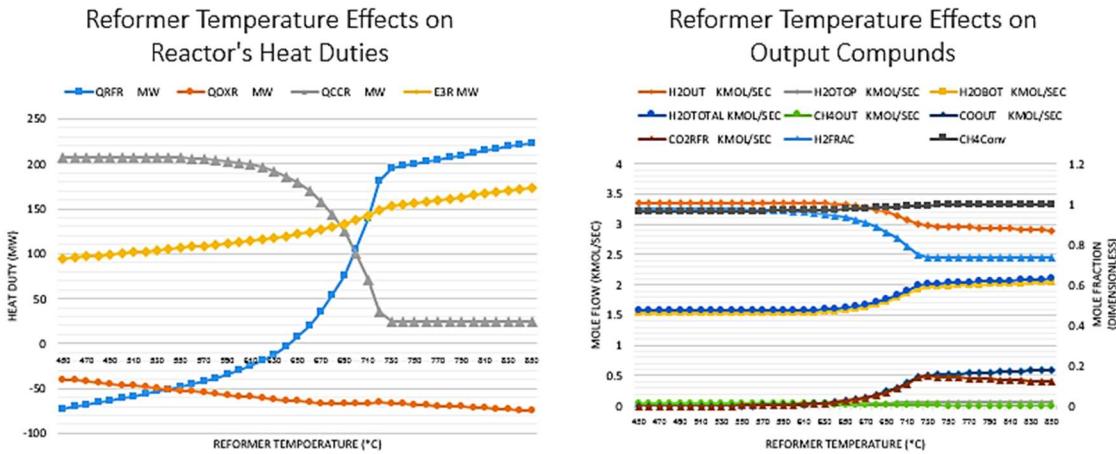


ภาพที่ 4.2 แสดงผลการจำลองเทียบเคียงบทความของคุณ Antzara et al. (2014) ในกรณีท่องแดง

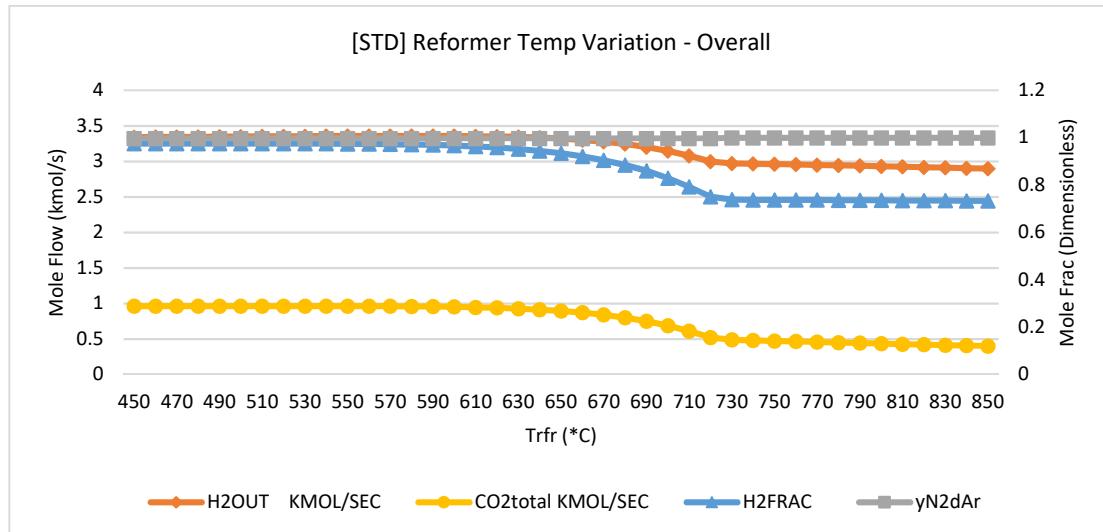
ผลการจำลองตามภาพที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่า CuO คายความร้อนเมื่อถูกเริ่วชีในเตาปฏิรูปแม่จะคายความร้อนตอนถูกออกซิไดซ์น้อยกว่าในเตาปฏิรูป ช่วยลดความต้องการความร้อนในเตาเผาปูนอย่างชัดเจน โดยเฉพาะเมื่อออกซิไดซ์เป็นอากาศ ทว่า น้ำและ CO_2 ไม่ได้ออกซิไดซ์ทองแดงแต่อย่างใด จึงทำให้ความต้องการพลังงานในการทำความสะอาดตัวเร่งของแข็งยังสูงอยู่ ระบบจึงมีเพียงเตาอากาศเท่านั้นที่สามารถใช้งานได้ (ในกรณีฐานและกรณี A Tear Stream มี CaO 1 kmol/s และ CuO 0.5 kmol/s)

4.2 การหาสภาวะเหมาะสมใหม่ของกระบวนการ SECLR แบบตัวเร่งทองแดง กรณีฐานและกรณี A

จากการที่ 4.3-4 สำหรับกรณีฐานและกรณี A (กรณีที่มีการแบ่งมีเทนไปเพาใหม่สมบูรณ์เพื่อให้ได้น้ำไปป้อนเข้าเตาปฏิรูป) พบว่า เมื่อเร่งอุณหภูมิเตาปฏิรูปช่วงก่อน 580°C ไฮโดรเจนจะเพิ่มจำนวนโมลขึ้นทีละน้อย ๆ เพราะปฏิกิริยาปฏิรูปรวม (2-3) เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน แล้วดูดความร้อนจากปฏิกิริยาการบอนেชัน (2-8) และปฏิกิริยาตักชัน (2-22) ทำให้ลดภาระความร้อนลงไปได้จึงถึงอุณหภูมนี้ แต่จะลดลงนับจากนั้น เนื่องจากการดูดซับ CO_2 เกิดได้เยื่อง เช่นเดียวกับทองแดงที่เกิดริดักชันได้เยื่องเนื่องจากต้องคายความร้อน โลหะออกไซด์ก็มีอิทธิพลทางความร้อนเช่นกัน แต่โลหะออกไซด์สามารถ



ภาพที่ 4.3 กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาปฏิรูปต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีมาตรฐาน

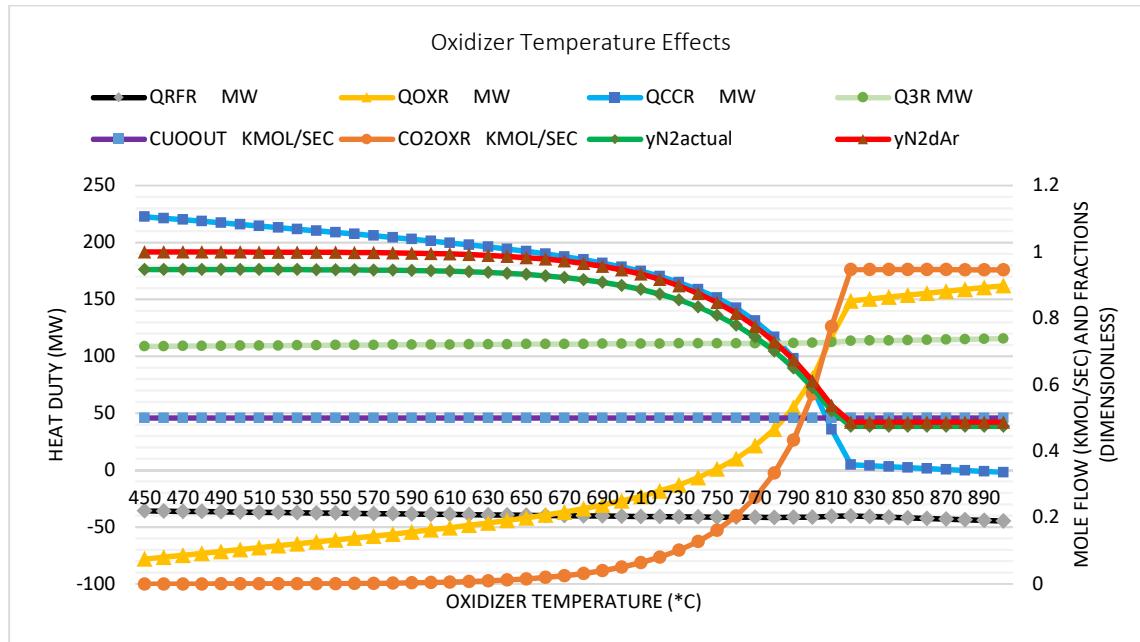


ภาพที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาปฏิรูป (T_{rfr}) ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีมาตรฐาน

เกิดปฏิกิริยาในเตาปฏิรูปได้มากกว่า 1 ปฏิกิริยา เป็นเหตุให้การแสดงผลทางความร้อนมีความไม่แน่นอน นอกจากนี้ ยังพบว่า เมื่อเทียบกับตัวเร่งนิเกลิช์ดูความร้อนขณะเกิดรีดักชันกับมีเทน ตัวเร่งท่องเดงทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น จึงได้อุณหภูมิเหมาะสมสำหรับเตาปฏิรูปคือ 580°C หากต้องการไฮโดรเจนมากที่สุดจากการกระบวนการกรณีฐานและกรณี A

การความร้อนรวมเพิ่มขึ้น เนื่องจากเตาปฏิรูปเริ่มดูดมากกว่าคายความร้อน และ CaO เริ่มไม่ดูดซับ CO_2 แม้ปฏิกิริยาปฏิรูปจะเดินหน้าไปมาก แต่โอกาสเกิดโคลก และการออกซิเดชันแบบเต็มขึ้น ก็จะ

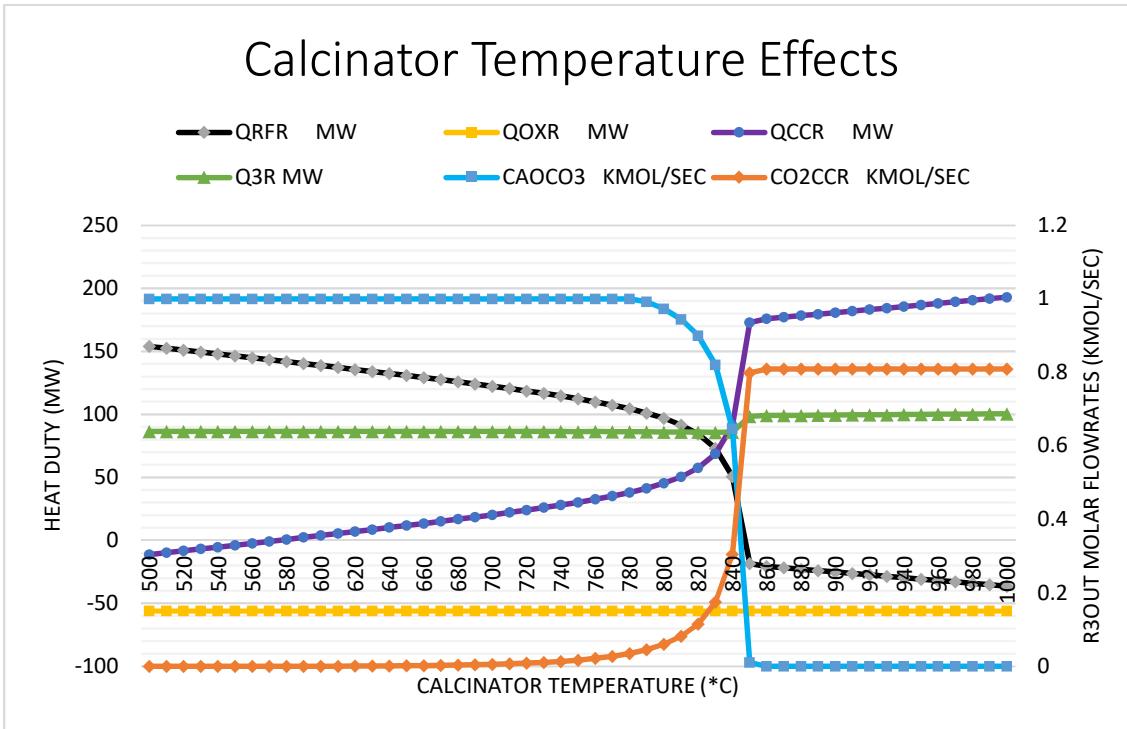
เพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิ ทำให้เกิดการอุดตันในท่อเตาปฏิรูป ส่งผลให้ไฮโดรเจนน้อยลง



ภาพที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาออกซิไดซ์ (T_{oxr}) ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีมาตรฐาน

สำหรับภาพที่ 4.5 สำหรับกรณีฐานะและกรณี A การเพิ่มอุณหภูมิเตาออกซิไดซ์ ทำให้ CaO ชายับก้าช CO₂ จนหมดสิ้น ณ อุณหภูมิ 820°C ซึ่งทำให้ในไตรเจนไม่เหมาะสมต่อการใช้งานต่อในฐานะวัตถุดีบผลิตเอมโนเนีย ฉะนั้น ผู้วิจัยจึงจำเป็นต้องรักษาอุณหภูมิเตาออกซิไดซ์ให้ต่ำเข้าไว้ ภายใต้เงื่อนไขว่าอุณหภูมิเตาปฏิรูปต้องเท่ากับอุณหภูมิเตาออกซิไดซ์ พบร่วมกัน ว่า อุณหภูมิเตาออกซิไดซ์สูงสุดที่ทำให้ความบริสุทธิ์ของไนโตรเจน 0.9 kmol/s หลังแยกอาร์กอน (yH_2, dAr) เป็นเกรด N3.0 (99.90%) คือ 540°C ซึ่งอุณหภูมนี้จะลดผลผลิตไฮโดรเจนเพียงประมาณ 3.392 mol/s และเพิ่มความบริสุทธิ์ให้ไฮโดรเจนอีก 3587 ppm ของกระบวนการเดียวกันอุณหภูมิ 580°C ในกรณีฐานะ (yH_2 ลดลง 3.813 mol/s, yH_2 เพิ่มขึ้น 3558 ppm ในกรณี A) เพื่อแลกกับไนโตรเจนจากเกรดเดิมคือ N2.7 (99.7%) เป็นเกรดใหม่ ดังกล่าว นอกจากนี้ อุณหภูมิเตาออกซิไดซ์ที่เพิ่มขึ้นทำให้การออกซิเดชันถูกดึงความร้อนไปอยู่ชั้นก้าช CO₂ ในเตาดังกล่าว แทนที่จะเป็นในเตาเผาปูน

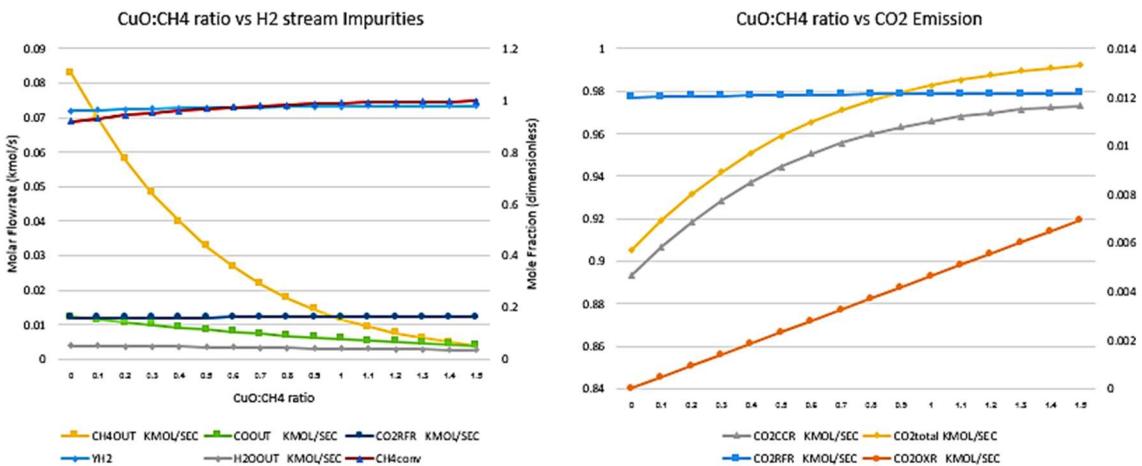
นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังได้ทดลองแปรผันปริมาณน้ำ แล้วได้ผลสอดคล้องกับผลการจำลองของ Antzara และ ผู้เลื่องลือ ตรงกับสมมุติฐานที่ว่า น้ำมากขึ้นทำให้ไฮโดรเจนออกมากขึ้น นั่นก็ เพราะสมดุลปฏิกิริยา (2-2) และ (2-3) เลื่อนไปทางขวามากขึ้นนั่นเอง [3], [14]



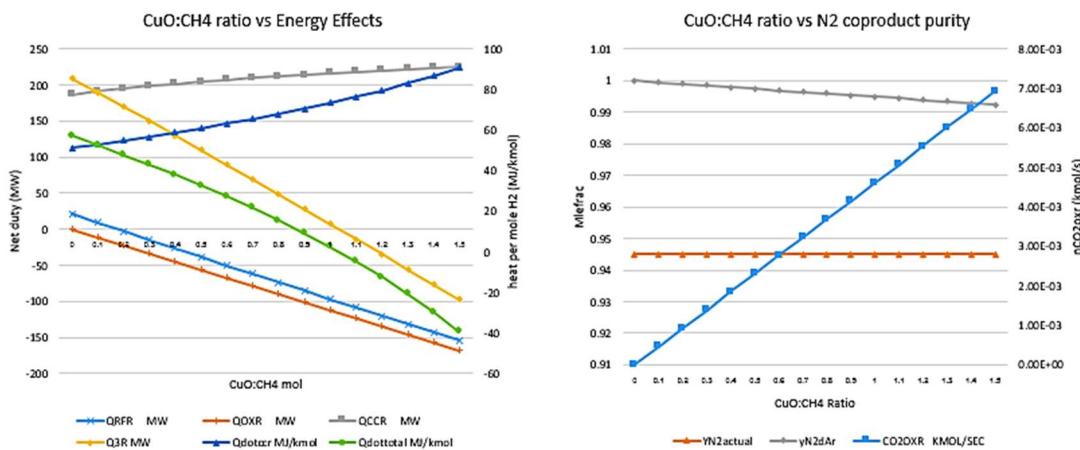
ภาพที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาเผาปูน (T_{CCR}) ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีมาตรฐาน

ในเชิงของการแปรผันอุณหภูมิของเตาเผาปูน พบร่วมกับ CO_2 ถูกคายจาก CaO ออกหมู่ที่อุณหภูมิ $860^{\circ}C$ จึงสมควรตั้งอุณหภูมิเผาปูน (T_{CCR}) ที่อุณหภูมนี้กับทุกรณีของการจำลอง

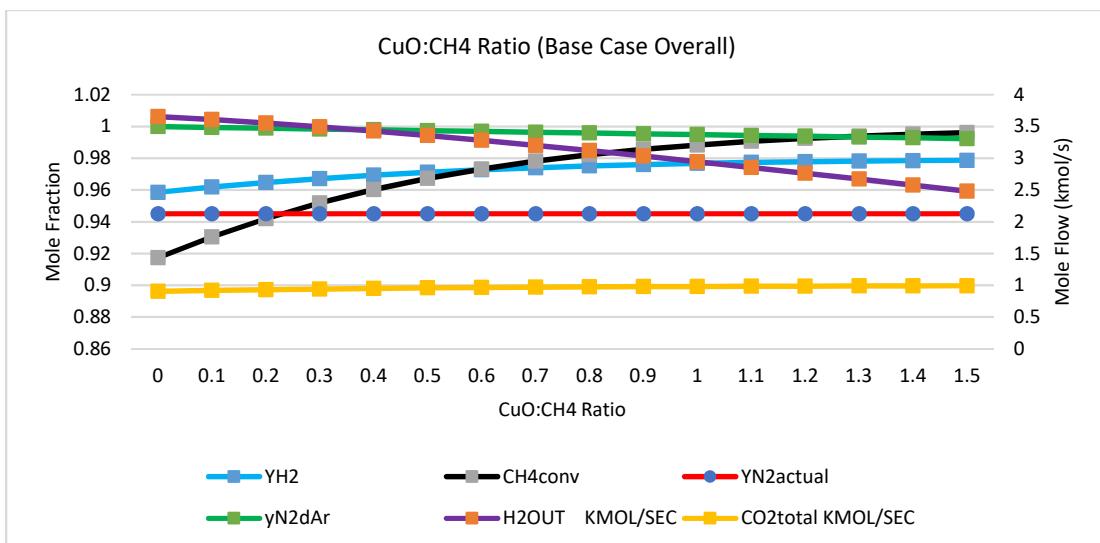
4.3 ผลของการแปรผันผลของทองแดงต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีฐาน และกรณี A



ภาพที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์ของสัดส่วน $CuO:CH_4$ ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีฐานและกรณี A



ภาพที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ของสัดส่วน CuO:CH₄ ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณีฐานและกรณี A (ต่อ)



ภาพที่ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ของสัดส่วน CuO:CH₄ ต่อตัวแปรต่าง ๆ โดยรวมในกรณีฐานและกรณี A

ภาพที่ 4.7-9 แสดงให้เห็นว่า การใช้ห้องแดงมากเกินไปทำให้เกิดการเผาไหม้ห่วงเคลือ (CLC) แทนที่จะออกซิเดช์เพียงบางส่วนให้เกิด H₂ และ CO แม้จะแบ่งเบาภาระความร้อนของกระบวนการไปมากก็ตาม และการที่ห้องแดงต้องบรรทุกออกซิเจนมาก ๆ ทำให้กระบวนการคายความร้อนมากโดยเฉพาะในเตาออกซิเดช์ ส่งผลให้เกิด CO₂ ในเตาออกซิเดช์ แล้วกอปรกับที่กระบวนการเกิด CLC อยู่แล้ว ทำให้การคาย CO₂ มากขึ้น ไฮโดรเจนลดลง ภาระความร้อนลดลง ในโตรเจนสูญเสียความบริสุทธิ์ เมื่อเราใส่ผงโลหะทองแดงลงในกระบวนการมากขึ้น ดังนั้น ผู้วิจัยจึงพิจารณาใส่ผงทองแดงเพียง 0.5 kmol/s เพื่อสมดุลด้านผลิตภัณฑ์และพลังงานของกระบวนการ

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบตัวแปรต่าง ๆ โดยละเอียดระหว่างกรณีมาตราฐานกับกรณี A

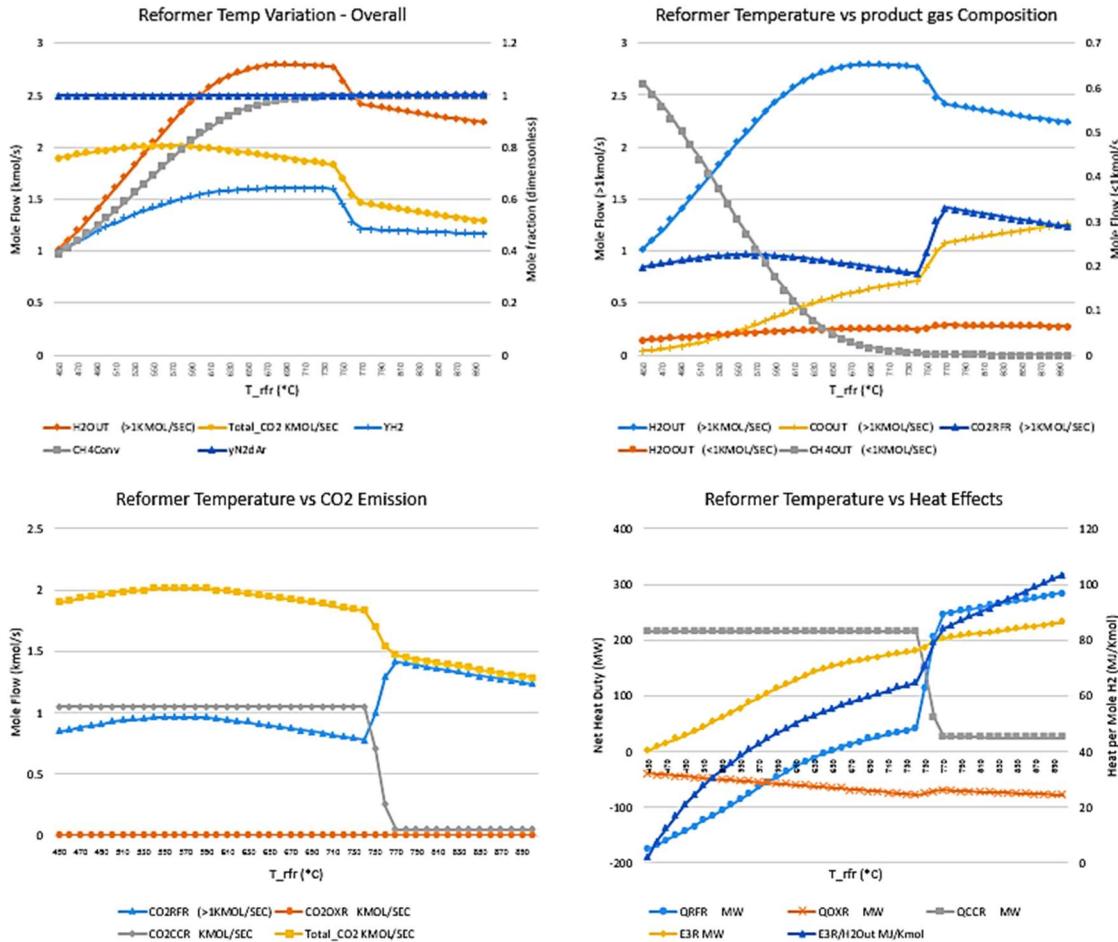
CASE	YH2	H2OUT	H2Eff	H2OOUT	CH4conv	COOUT	CO2total	yN2dAr	QRFR	QOXR	QCCR
	KMOL/S	%	KMOL/S		KMOL/S	KMOL/S		MW	MW	MW	MW
STD580	0.971174	3.360749	84.018725	0.046476	0.96731	0.0085	0.958809	0.997443	-38.3439	-56.1258	204.5235
STD540	0.974761	3.357351	83.933775	0.046256	0.96482	0.00194	0.962879	0.999245	-50.0538	-58.1037	212.861
A580	0.970558	3.352556	83.813900	0.046393	0.965295	0.008642	2.506646	0.997443	-39.2345	-56.1247	204.9025
A540	0.974116	3.348743	83.718575	0.046169	0.962674	0.001972	2.510695	0.999245	-50.9278	-58.1026	213.2448
CASE	TFUR	Q3R	Qdot3R	QU	QdotU	Qfpdh	QdotFphd	Qprs	QdotPrs	Qaphd	QdotAphd
	C	MW	MJ/kmol	MW	MJ/kmol	MW	MJ/kmol	MW	MJ/kmol	MW	MJ/kmol
STD580	0	110.0539	32.74683	150.3269	44.73017	260.3807	77.477	-128.876	-38.3474	131.5047	39.1296
STD540	0	104.7035	31.18634	150.3269	44.77544	255.0304	75.96178	-128.558	-38.2915	126.4725	37.67032
A580	4958	109.5434	32.67458	-1225.27	-365.473	-1115.72	-332.798	-126.498	-37.7317	-1242.22	-370.53
A540	4958	104.2144	31.12045	-1225.27	-365.889	-1121.05	-334.769	-126.183	-37.6807	-1247.24	-372.449

ตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่า กระบวนการกรณีฐานและกระบวนการกรณี A มีข้อแตกต่างเพียงปริมาณ CO_2 ที่ปล่อยออกนอกกระบวนการและดูดความร้อนเพียงเท่านั้น การเพิ่มเตาเผาแบบเดียบอาทิก (Adiabatic Furnace) ไปในส่วนสาธารณูปโภค (Utility) ของกระบวนการเพื่อผลิตไอน้ำแทนการต้มน้ำ (กรณี A) ให้พลังงานอุกามาหาศาล เกินกว่าที่กระบวนการจะใช้ได้หมด แต่มีข้อเสียคือ ต้องเพิ่มระบบการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สำหรับไอลอสีของเตาเผาด้วยระบบปูนขาว (Calcite Adsorption Process) ทำให้มีภาระพลังงานเพิ่มเข้ามา และกระบวนการปล่อย CO_2 มากขึ้น ทว่า เตาเผาก็ยังคงให้ความร้อนอย่างเพียงพอที่จะกลบช่องโหว่ตรงนี้ และ CO_2 ส่วนเกินจะใช้ผลิตยูเรียเพื่อกลบช่องโหว่ตรงนี้ได้บ้างเช่นกัน (ทำหลังกระบวนการอาเบอร์ที่ใช้ผลิตแอมโมเนีย) ฉะนั้นเราจึงได้กรณีที่น่าพิจารณา 4 กรณีย่อย ได้แก่ กรณีมาตราฐานที่ $T_{\text{rfr}}=T_{\text{oxr}}=580^\circ\text{C}$ (รหัส STD580) กรณีมาตราฐานที่ $T_{\text{rfr}}=T_{\text{oxr}}=540^\circ\text{C}$ (รหัส STD540) และกรณีเผามีเทนแยกคาร์บอน (รหัส A580+A540) ซึ่งสมควรปิดตกไป เพราะข้อเสียตามที่กล่าวมาแล้ว

4.4 ผลของการแปรผันผลของอุณหภูมิเตาปฏิกรณ์ 3 ไปต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการกรณี B

กระบวนการกรณี B มีความแตกต่างจากกรณี A ตรงที่ CO_2 ไม่ถูกปล่อยสู่บรรยากาศ แต่ถูกนำไปใช้ในกระบวนการร่วมกับ Dry Reforming ตามสมการที่ (2-29) ร่วมกับสมการที่ (2-3) เเรียงก่อกระบวนการ Combined dry and Steam Reforming (CDSR) ในกรณีการแปรผันอุณหภูมิ ปริมาณของแข็งถูกตรึงไว้เท่ากับชุดมาตราฐาน

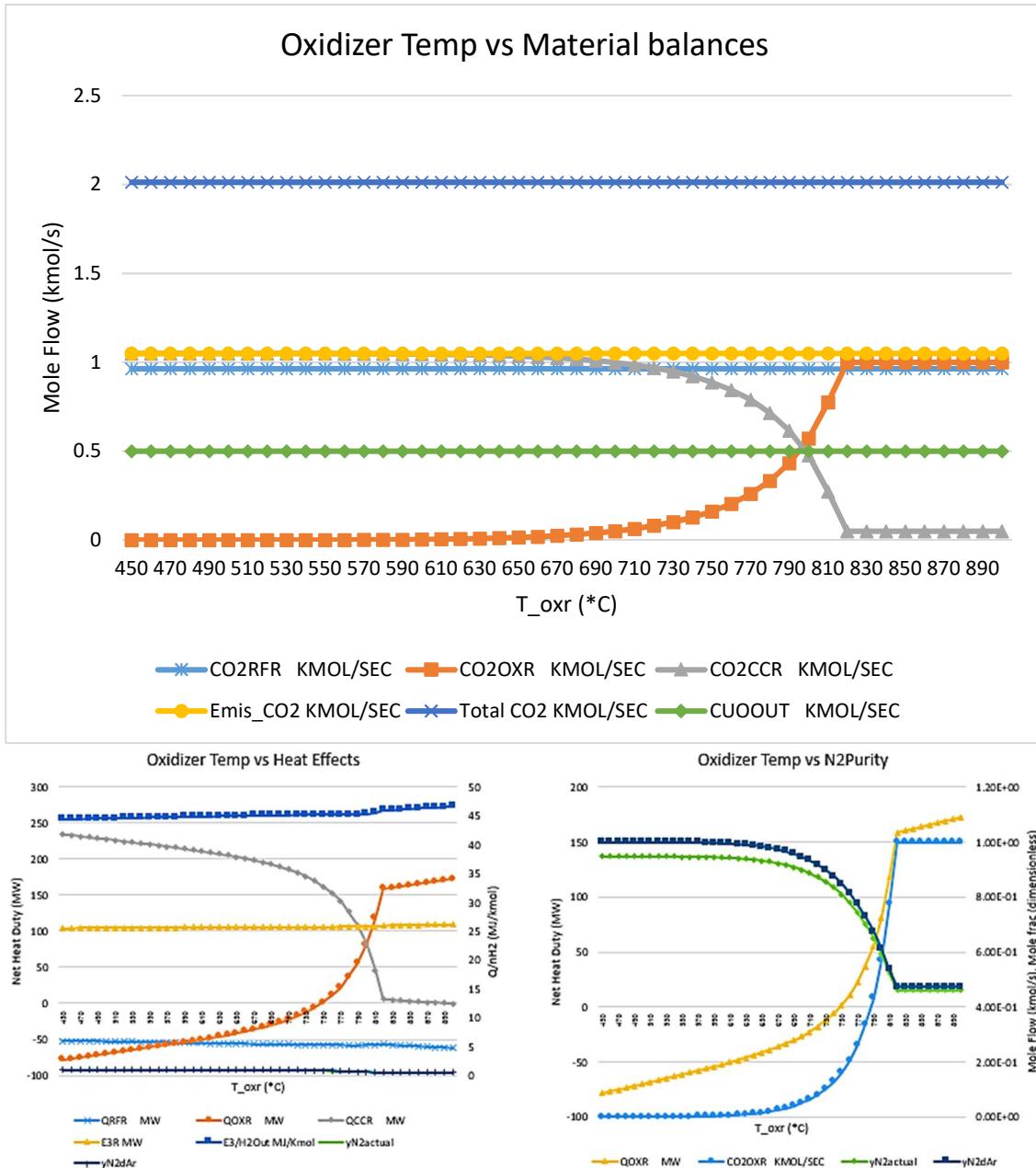
ภาพที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่า ไฮโดรเจนมีมากขึ้นและบริสุทธิ์มากขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 690°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ไฮโดรเจนมากที่สุดและบริสุทธิ์ที่สุด หลังจากนั้น โดยเฉพาะ 740°C เป็นต้นไป กระบวนการ CDSR จะให้ไฮโดรเจนลดน้อยลงและไม่บริสุทธิ์ เหลือเพียง CO ออกมากเพราะว่า การปฏิรูปแบบแห้ง



ภาพที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาปฏิรูปต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B

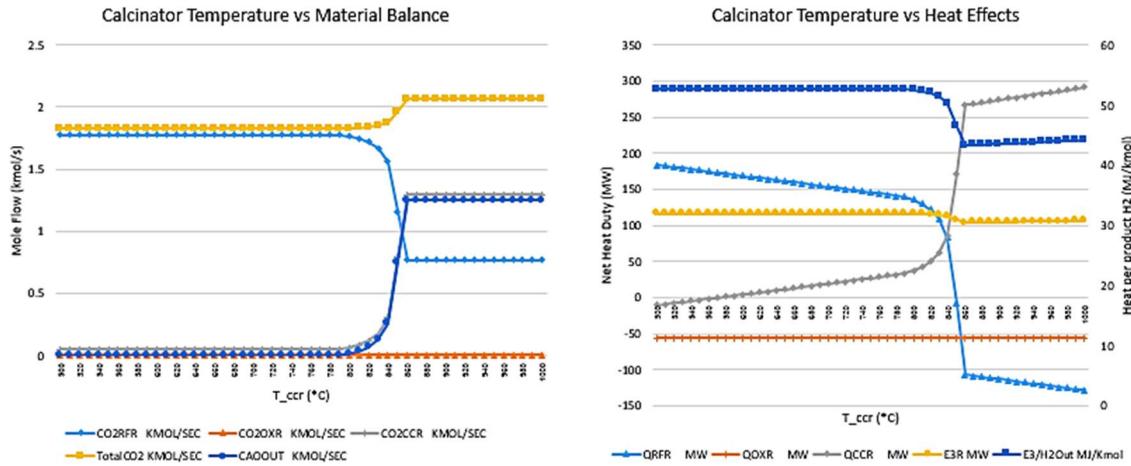
ให้คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ออกมากเป็นผลพลอยได้ (Byproduct) และระบบเกิดปฏิกิริยา Water-Gas Shift ย้อนกลับ ตามสมการที่ (2-2)

สำหรับแนวโน้มของการปล่อย CO_2 เมื่อเราป้อน CO_2 ไปทำปฏิกิริยากับมีเทนในเตาปฏิรูปพบว่า ตั้งแต่อุณหภูมิ 740°C ขึ้นไป CO_2 จะออกทางเตาปฏิรูปมากกว่าเตาเผาปูนแต่มีข้อสังเกตคือ CO_2 รวมออกมาน้อยลง เพราะถึงแม่ปฏิกิริยาปฏิรูปแห้ง (2-29) เดินหน้าไปทาง CO ในขณะเดียวกัน CO_2 ก็ไม่ถูกดูดซับในเตาปฏิรูป สำหรับแนวโน้มพลังงานพบว่า พลังงานที่กระบวนการส่วนผลิต (3R) ใช้จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากกระบวนการปฏิรูปรวมเป็นกระบวนการดูดความร้อน โดยเฉพาะในเตาปฏิรูปที่ภาวะความร้อนเพิ่มขึ้นอย่างลาดชันตั้งแต่อุณหภูมิ 740°C เพราะเกิดการเผาปูนตั้งแต่เตาปฏิรูปแล้ว ฉะนั้นในกรณี B อุณหภูมิสำหรับเตาปฏิรูปคือ 690°C



ภาพที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาออกซิเดอร์ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B

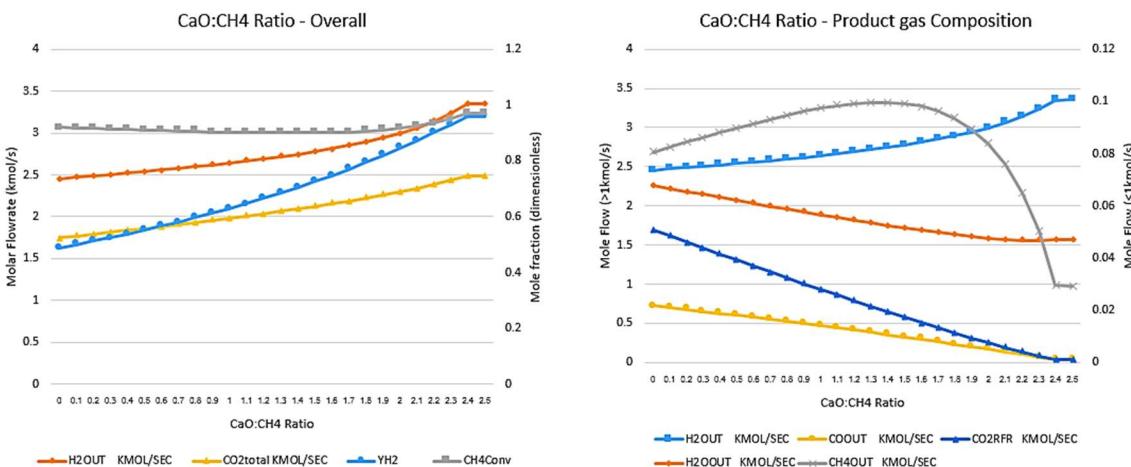
ภาพที่ 4.11 คือกราฟการแปรผันอุณหภูมิเตาออกซิเดอร์ พบร้า CaO จะเริ่ม decay ขึ้นอย่างชัดเจน ตั้งแต่อุณหภูมิ 630°C ส่งผลให้ เมื่อเริ่งอุณหภูมิเตาออกซิเดอร์ ความร้อนจากการออกซิเดชันของทองแดง ถูกใช้ (Utilized) ที่นี่ แทนที่จะเป็นที่เตาเผาปูน ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยได้ดึงเกณฑ์ความบริสุทธิ์ของไนโตรเจนไว้ที่ 99% เป็นอย่างต่ำ จึงตั้งอุณหภูมิเหมาะสมของเตาออกซิเดอร์ไว้ที่ 620°C



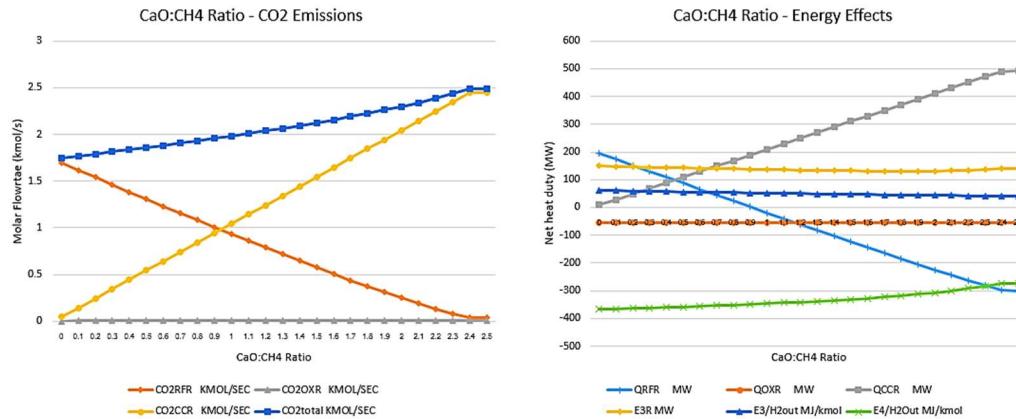
ภาพที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเตาเผาปูนต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B

กรณีเตาเผาปูน ไม่ว่าปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มเข้ามาในระบบเท่าใด กระบวนการก็ยัง คงใช้ CO₂ จนหมดสิ้นตามจำนวนโมลของ CaO ที่มีอยู่ใน Tear Stream ณ อุณหภูมิ 860°C การคาย ซับที่หมดจด ทำให้แบ่งเบาภาระทางความร้อนของเตาปฏิรูปได้อย่างยิ่ง ทว่ามีข้อสังเกตที่ว่า ค่าพลังงาน ต่อโมลไฮโดรเจนของกระบวนการกรณีนี้เพิ่มขึ้นหลังจากอุณหภูมิ 860°C เนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนที่ ออกจากระบบลดลงนั่นเอง

4.5 การแปรผันผลของปริมาณ CaO และ CuO ใน Tear Stream ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการ กรณี B

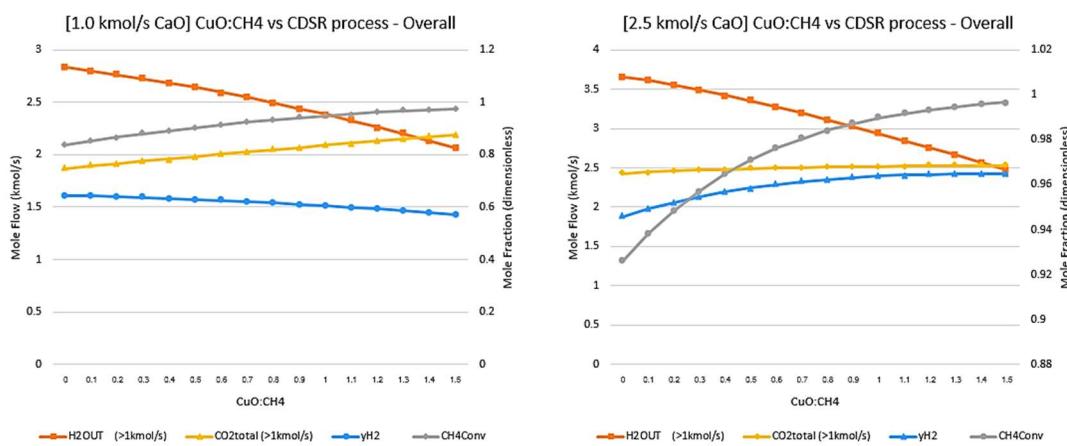


ภาพที่ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ของอัตราส่วน CaO:CH₄ ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B

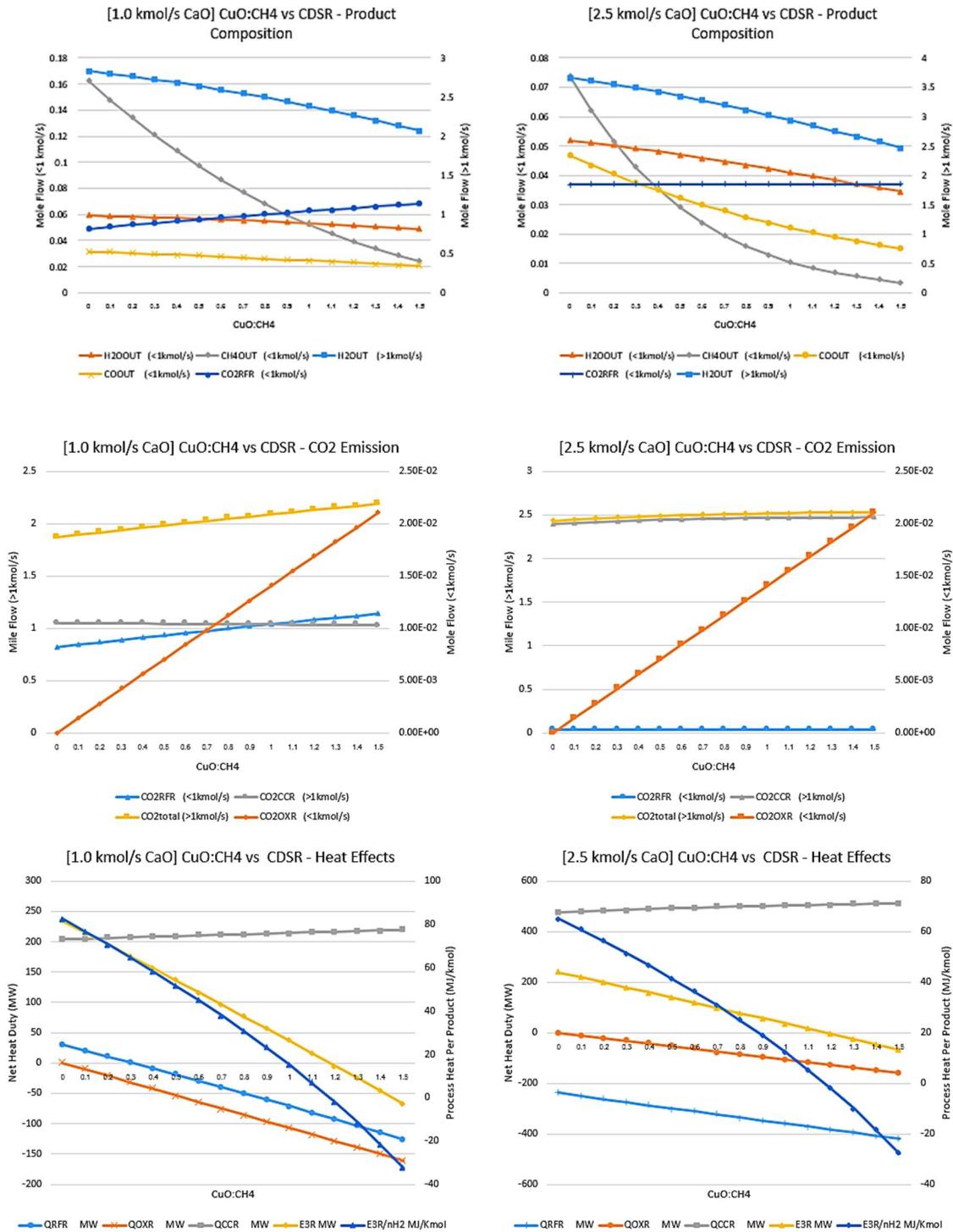


ภาพที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ของอัตราส่วน $\text{CaO}:\text{CH}_4$ ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B (ต่อ)

ภาพที่ 4.13-14 แสดงให้เห็นว่า มีเทนในช่วงก่อน 1.4 kmol/s CaO เหลือมากขึ้น เพราะปฏิกิริยาปฏิรูปแบบแห้งถูกเลื่อนสมดุลไปทางซ้ายเนื่องจากการกำจัดก๊าซ CO_2 แต่จะเพิ่มขึ้นหลังจากนั้น เพราะกระบวนการเริ่มเข้าใกล้ความเป็นการปฏิรูปโโน่น้ำแท้ (SECLR) และมี CO_2 ถูกกำจัดออกมากขึ้น ขณะเดียวกัน การมีปูนขาว (CaO) มากขึ้น ทำให้ได้ไฮโดรเจนมากขึ้นและบริสุทธิ์มากขึ้น เพราะเข้าใกล้ความเป็น SECLR ส่วนการเปลี่ยนแปลงทางด้านความร้อน พบว่า พลังงานที่คายออกหลังการดูดซับที่มากขึ้นในเตาปฏิรูปสามารถดูดซึบงานที่ต้องใช้คายซับในเตาเผาปูนได้ จึงได้ผลของพลังงานรวม 3R ที่ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่พลังงานที่ใช้ต่อมอลไฮโดรเจนกลับลดลงเนื่องจากมีไฮโดรเจนออกมากขึ้นนั่นเอง และเป็นที่แน่นอนว่า CO_2 ถูกกำจัดหมดที่ $\text{CaO}:\text{CH}_4 = 2.5$ ณ $T_{\text{rfr}} = T_{\text{oxr}} = 620^\circ\text{C}$ ฉะนั้น ผู้วิจัยจึงแบ่งพิจารณาเป็น 2 กรณีย่อยคือ CDSR ณ อัตราส่วน $\text{CaO}:\text{CH}_4 = 1$ (รหัส B2) และ Pseudo SECLR ณ อัตราส่วน $\text{CaO}:\text{CH}_4 = 2.5$ (รหัส B5)



ภาพที่ 4.15 กราฟความสัมพันธ์ของอัตราส่วน $\text{CuO}:\text{CH}_4$ ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B



ภาพที่ 4.16 กราฟความสัมพันธ์ของอัตราส่วน CuO:CH_4 ต่อตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี B (ต่อ)

ตารางที่ 4.2 ตารางสรุปผลการจำลองกรณีอย่าง CDSR (รหัส B2) และ Pseudo-SECLR (รหัส B5)

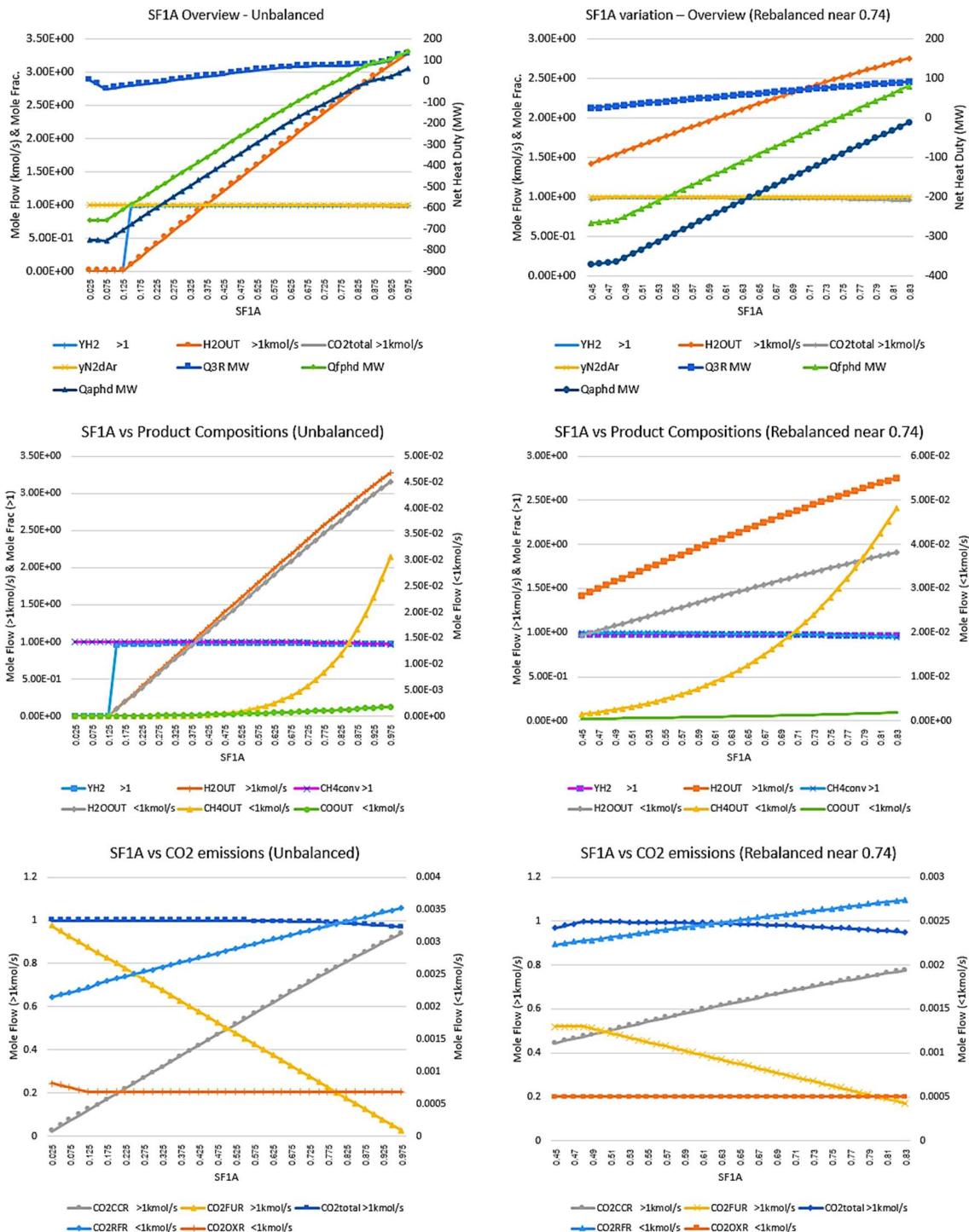
Case	yH2	H2OUT	H2OOUT	H2Eff	CH4Conv	COOUT	CO2RFR	CO2OXR	CO2CCR	CO2total	CuO
		1kmol/s	kmol/s	%		kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s
B2	0.642258	2.798418	0.058738	69.96045	0.852237	0.510943	0.841391	0.001405	1.048593	1.891389	0.5
B5	0.949194	3.609193	0.05108	90.229825	0.938143	0.043403	0.036843	0.001405	2.406489	2.444736	0.5
Code	Air	yN2actual	yN2dAr	QRFR	QOXR	QCRR	Q3R	Qdot3R	QFCOOL	QU	QdotU
	KMOL/SEC			MW	MW	MW	MW	MJ/kmol	MW	MW	MJ/kmol
B2	1.2	0.940413	0.998441	17.38018	-10.7186	207.7578	214.4193	76.62163	-1223.3	-1223.3	-437.139
B5	1.2	0.940413	0.998441	-253.209	-10.7186	482.509	218.581	60.56228	-1223.3	-1223.3	-338.939
nCAO	Qfphd	QdotFphd	QMSc1	QMSc2	QMSc3	QFL	Qprs	QdotPrs	Qaphd	QdotAphd	
kms	MW	MJ/kmol	MW	MW	MW	MW	MW	MJ/kmol	MW	MJ/kmol	
1	-1008.88	-360.517	-20.0399	-10.812	-21.7079	-54.4039	-106.964	-38.2229	-1115.84	-398.74	
2.5	-1004.72	-278.377	-18.0126	-9.93272	-18.1941	-34.6022	-80.7417	-22.3711	-1085.46	-300.748	

ภาพที่ 4.15-16 แสดงให้เห็นว่า ทองแดงที่มีมาก จะลดปริมาณไฮโดรเจนข้าออก ทั้งในกรณี CDSR (B2) และ Pseudo-SECLR (B5) เนื่องจากเกิดการเผาไหม้แบบห่วงเคมีขึ้น ซึ่งไปเพิ่มปริมาณ CO_2 รวมด้วยเช่นกัน มีเทนถูกเปล่งมากขึ้น แต่ใช่ว่าจะเป็นไฮโดรเจนทั้งหมดเมื่อมีผงทองแดงมากขึ้นในกระบวนการ ในกรณี CDSR การเผาไหม้แบบห่วงเคมีทำให้ CO_2 ออกทางเตาปฏิรูปมากขึ้นเนื่องจากเกินความสามารถในการดูดซับ แต่กลับไม่เกินความสามารถในการดูดซับของ Pseudo-SECLR ซึ่งเป็นกรณีที่ไฮโดรเจนบริสุทธิ์มากขึ้นแม้จะหายไปมากขึ้นก็ตาม นอกจากนี้การมีทองแดงที่มากขึ้นในเตาออกซิเดช์ทำให้การการคายซับล่วงหน้า แต่กลับไม่ส่งผลต่อความสามารถบริสุทธิ์ของเตาเรเจนเนื่องจาก CO_2 และ N_2 เพิ่มขึ้น เป็นอัตราส่วนเดียวกันในกระแสแก๊สในเตาเรจ นอกจากนี้ ทองแดงที่มีมาก จะคายพลังงานจากปฏิกิริยาเร็วมาก ทำให้ลดภาระพลังงาน แต่ส่งผลเสียต่อผลผลิตไฮโดรเจน และการเพิ่มขึ้นของ CO_2 เพราะการเกิด CLC ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงยืนยันที่ค่าอัตราส่วน $\text{CuO}:\text{CH}_4$ ไว้ที่ 0.5 ต่อไปยกเว้นกระบวนการ SECLR กรณีอื่น ๆ

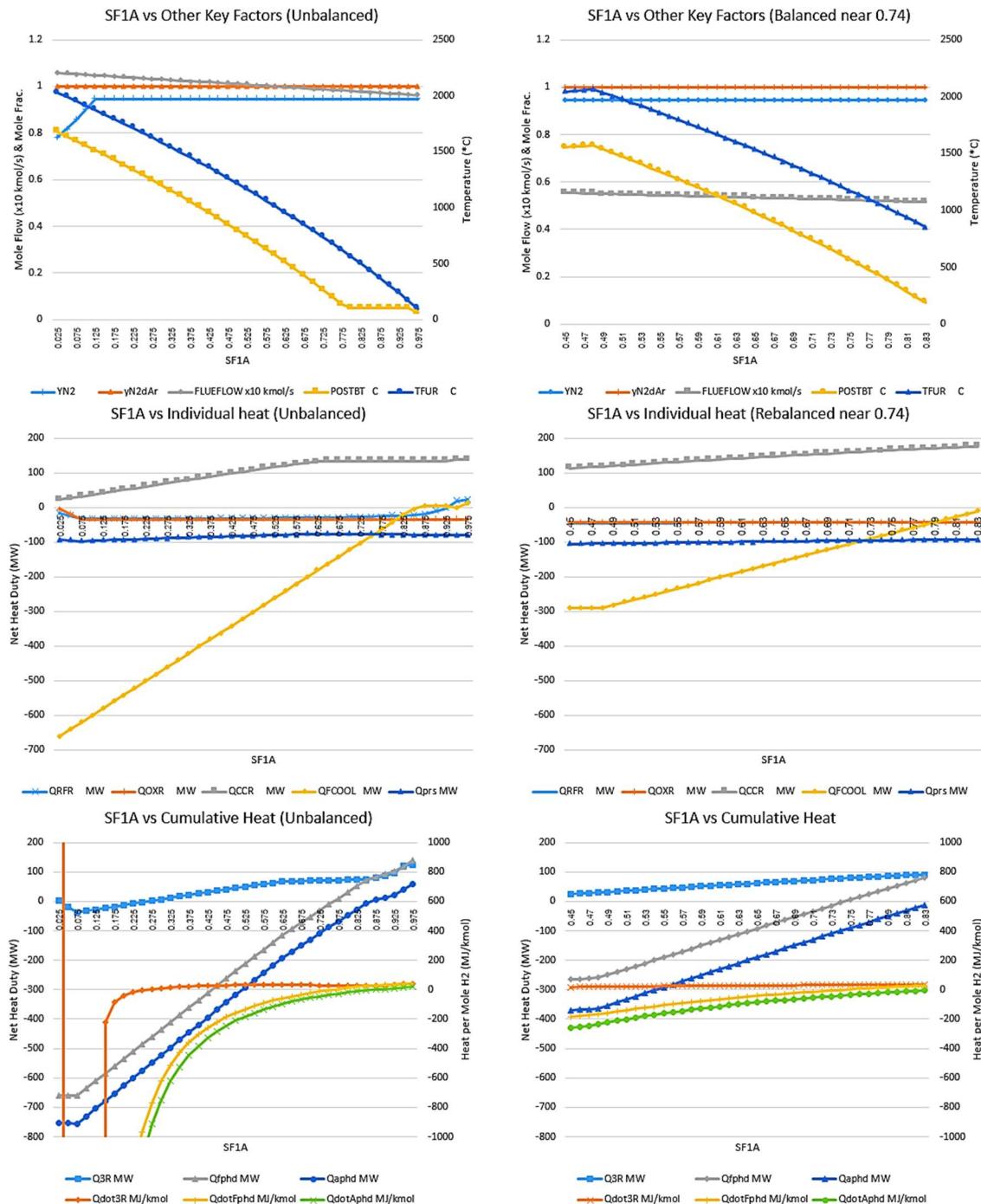
ตารางที่ 4.2 พบว่า หากต้องการไฮโดรเจนคุณภาพสูงและปริมาณมาก ควรเลือกรถีนี B5 และหากต้องการประหยัดพลังงานและลดการปล่อย CO_2 ควรเลือกรถีนี B2

4.6 ปริมาณการแบ่งมีเทนเข้าเตาปฏิรูปที่เหมาะสมในกระบวนการ C

กระบวนการ C คือกระบวนการแบ่งมีเทน 1 โมลไปเผาในเตาอะเดียบติกส่วนหนึ่ง โดยป้อนอากาศส่วนเกิน 2 เท่า ($2x$ excess air) และนำไออกไซรอนไปเต็มหน้าไฟเตื้อด 150°C, 1 atm.. และระหว่างความร้อน ผ่านเครื่องทำความเย็น จนอุณหภูมิไออกไซรอน 120°C ฉะนั้น ตัวแปรที่บ่งบอกว่าความร้อนเหลือพอใหม่คือ อุณหภูมิไออกไซรอนพื้นฐาน (Q_{fphd}) ต้องไม่เป็นบวก



ภาพที่ 4.17 กราฟของอัตราการเปลี่ยนเมเทนเข้าเทาปฏิรูป (SF1A) กับตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี C ซ้าย (กรณีย่อยไม่ดุลน้ำ อากาศ และของแข็ง) ขวา (กรณีย่อยดุลมวลใหม่แล้วที่ 0.74)



ภาพที่ 4.18 กราฟของอัตราการแบ่งมีเทนเข้าเตาปฏิรูป (SF1A) กับตัวแปรต่าง ๆ ในกรณี C (ต่อ)

ซ้าย (กรณีย่อยไม่ดุลน้ำ อากาศ และของแข็ง) ขวา (กรณีย่อยดุลมวลดใหม่แล้วที่ 0.74)

ภาพที่ 4.17-18 แสดงอัตราการแบ่งมีเทนเข้าเตาปฏิรูปที่มีผลต่อตัวแปรต่าง ๆ พบว่า เมื่อแบ่ง มีเทนเข้าเตาปฏิรูปมากขึ้น ไฮโดรเจนมากขึ้น แต่บริสุทธิ์น้อยลงเล็กน้อย เพราะมลพิษจากสมดุลเคมีในเตาปฏิกรณ์ดังกล่าว สำหรับในแบ่งการปล่อย CO_2 พบว่าเมื่อปล่อยมีเทนเข้าเตาปฏิรูป จะได้ CO_2 ออกจากเตาเพาปูนมากขึ้นตาม CO_2 ที่ออกทางไอเสียเตาเผาน้อยลง หากบวกกันเป็นปริมาณ CO_2 รวม หากสังเกตให้ดี ๆ เราจะพบว่า CO_2 บางส่วนกล้ายเป็น CO ตามสมดุลเคมีการปฏิรูปไอน้ำ (Steam Reforming Equilibrium) สำหรับแนวโน้มความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจน ($y\text{N}_2$) พบว่า ส่วนใหญ่คงที่ ตราบใดที่ CuO และปริมาณอากาศป้อนยังคงที่ และมีมีเทนเข้าไปในเตาปฏิรูป (จริง ๆ แล้วควรวัดปริมาณ O_2 ตอกค้างในกระแสง N_2 ด้วยแล้วพบว่า N_2 ไม่ได้บริสุทธิ์อย่างที่คิด แม้จะแยกอาร์กอนออกไปแล้ว) สำหรับด้านความร้อนสาราระนูปโภค พบว่า ดุลความร้อนพื้นฐานเริ่มไม่พอตั้งแต่ $\text{SF1A} = 0.75$ ไม่ว่าจะดุลมวลแล้วหรือยังก็ตาม แต่ยังเพียงพออยู่สำหรับกรณี $\text{SF1A} = 0.74$ (ดุลมวลแล้ว) โดยที่ว่าไปแล้ว ความต้องพึ่งงานของส่วนปฏิกรณ์ (Q_{3R}) เพิ่มขึ้นพร้อมกับกิจกรรมของมีเทนที่เพิ่มขึ้นในเตาปฏิรูป ทว่า การที่ไม่ค่อยแบ่งมีเทนไปเผากับอากาศส่วนเกิน 2 เท่า ทำให้ได้พึ่งงานสาราระนูปโภคสำหรับการburning อย่างน้อย $Q_{\text{prs}} (Q_{\text{msc}} + Q_{\text{flash}})$ เพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามกิจกรรมของมีเทนที่เพิ่มขึ้น สำหรับพุติกกรรมกระบวนการกรณี C กับปริมาณหุงเด้งนั้น ยังคงมีแนวโน้มเดียวกับกรณีฐานและกรณี A ฉะนั้นเราจึงไม่มีกราฟให้

ทว่า ตารางที่ 4.3 ได้แสดงให้เห็นว่า การดุลมวลสารหลังการปรับ SF1A ทำให้ไฮโดรเจนผลผลิตมีปริมาณและคุณภาพดีขึ้น และยังเหลือพึ่งงานมากพอที่จะป้อนให้ส่วนปฏิกรณ์ (3R) พอดี คำกล่าวนี้เป็นจริงเมื่อ $\text{SF1A} = 0.74$ (ดุลมวลสารแล้ว)

ตารางที่ 4.3 ตารางสรุปผลการจำลองกรณี C (ดุลมวลสารแล้ว)

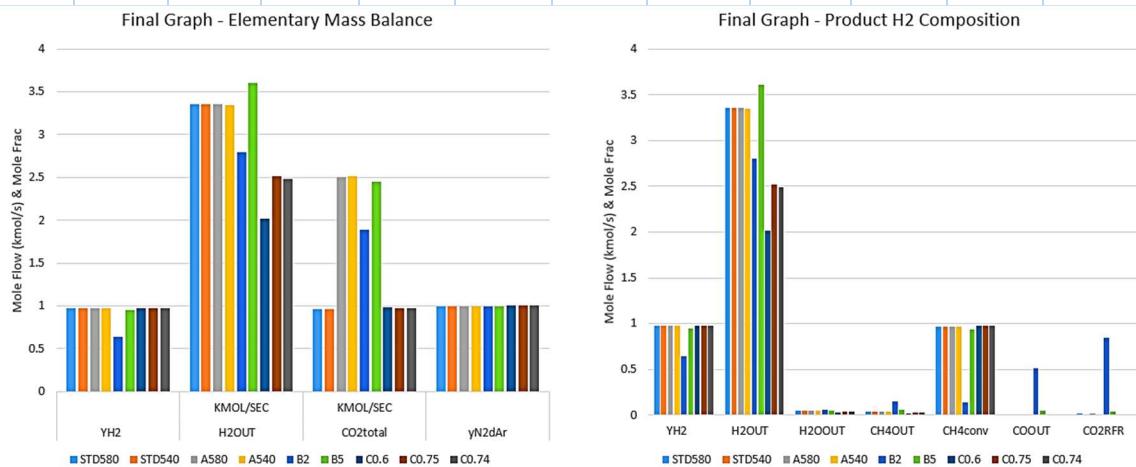
SF1A FRAC	YH2	H2OUT	H2OOUT	H2EFF	COOUT	CO2total	yN2dAr	QRFR	QOXR	QCCR
		KMOL/SEC	KMOL/SEC	%	KMOL/SEC	KMOL/SEC		MW	MW	MW
C0.6	0.974761	2.014411	0.027754	83.933792	0.001164	0.977727	0.999547	-30.4864	-34.8622	128.3625
C0.75	0.974761	2.518013	0.034692	83.933767	0.001455	0.972159	0.999434	-43.2287	-43.5778	165.4515
C0.74	0.974761	2.48444	0.03423	83.933784	0.001436	0.97253	0.999441	-42.9555	-42.9967	163.5552
SF1A FRAC	Q3R	Qdot3R	QU	QdotU	Qfphd	QdotFphd	Qprs	QdotPrs	Qaphd	QdotAphd
	MW	MJ/kmol	MW	MJ/kmol	MW	MJ/kmol	MW	MJ/kmol	MW	MJ/kmol
C0.6	63.01386	31.28153	-207.933	-103.223	-144.919	-71.9411	-77.1347	-38.2915	-222.054	-110.233
C0.75	78.6451	31.23299	-73.5854	-29.2236	5.059712	2.009406	-96.4184	-38.2915	-91.3587	-36.2821
C0.74	77.60294	31.23559	-82.5419	-33.2235	-4.93894	-1.98795	-95.1328	-38.2915	-100.072	-40.2794

4.7 กรณีที่ดีที่สุด

โครงการนี้แสดงให้เห็นว่า การปรับเปลี่ยนกระบวนการ SECLR โดยวิธีป้อนความร้อนเสริมจาก การเผาไหม้เป็นกรณีต่าง ๆ ล้วนมีข้อดีและข้อเสีย โดยถูกสรุปไว้แล้วในตารางที่ 4.4 พร้อมกราฟ 4.19-21

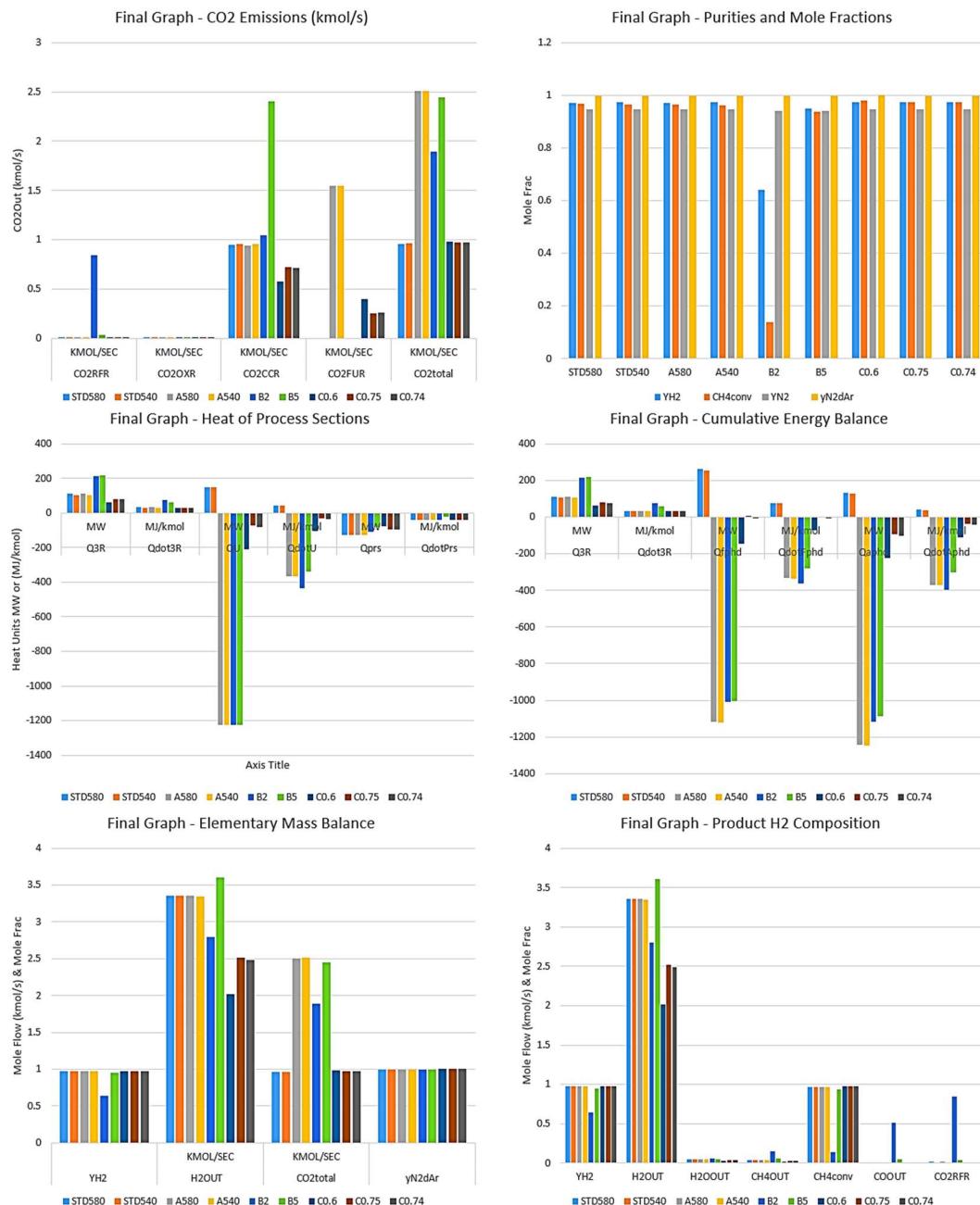
ตารางที่ 4.4 ตารางสรุปสภาวะที่อปติไมซ์แล้วของแต่ละกรณีการจำลอง

CASE	YH2	H2OUT	H2OOUT	CH4OUT	CH4conv	COOUT	CO2total	yN2dAr	QRFR	QOXR	QCCR
		kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s	kmol/s		MW	MW	MW
STD580	0.971174	3.360749	0.046476	0.03269	0.96731	0.00850	0.958809	0.997443	-38.3439	-56.1258	204.5235
STD540	0.974761	3.357351	0.046256	0.03518	0.96482	0.00194	0.962879	0.999245	-50.0538	-58.1037	212.861
A580	0.970558	3.352556	0.046393	0.034705	0.965295	0.00864	2.506646	0.997443	-39.2345	-56.1247	204.9025
A540	0.974116	3.348743	0.046169	0.037326	0.962674	0.00197	2.510695	0.999245	-50.9278	-58.1026	213.2448
B2	0.642258	2.798418	0.058738	0.147663	0.137757	0.51094	1.891389	0.998441	17.38018	-10.7186	207.7578
B5	0.949194	3.609193	0.05108	0.061857	0.938143	0.04340	2.444736	0.998441	-253.209	-10.7186	482.509
C0.6	0.974761	2.014411	0.027754	0.021108	0.96482	0.00116	0.977727	0.999547	-30.4864	-34.8622	128.3625
C0.75	0.974761	2.518013	0.034692	0.026385	0.96482	0.00146	0.972159	0.999434	-43.2287	-43.5778	165.4515
C0.74	0.974761	2.48444	0.03423	0.026033	0.96482	0.00144	0.97253	0.999441	-42.9555	-42.9967	163.5552
CASE	H2EFF	Q3R	Qdot3R	QU	QdotU	Qfphd	QdotFphd	Qprs	QdotPrs	Qaphd	QdotAphd
	%	MW	MJ/kmol								
STD580	84.01873	110.0539	32.74683	150.3269	44.73017	260.381	77.477	-128.876	-38.3474	131.5047	39.1296
STD540	83.93378	104.7035	31.18634	150.3269	44.77544	255.030	75.9618	-128.558	-38.2915	126.4725	37.67032
A580	83.81390	109.5434	32.67458	-1225.27	-365.473	-1115.72	-332.798	-126.498	-37.7317	-1242.22	-370.53
A540	83.71858	104.2144	31.12045	-1225.27	-365.889	-1121.05	-334.769	-126.183	-37.6807	-1247.24	-372.449
B2	69.96045	214.4193	76.62163	-1223.3	-437.139	-1008.88	-360.517	-106.964	-38.2229	-1115.84	-398.74
B5	90.22983	218.581	60.56228	-1223.3	-338.939	-1004.72	-278.377	-80.7417	-22.3711	-1085.46	-300.748
C0.6	83.93379	63.01386	31.28153	-207.933	-103.223	-144.919	-71.9411	-77.1347	-38.2915	-222.054	-110.233
C0.75	83.93377	78.6451	31.23299	-73.5854	-29.2236	5.05971	2.00941	-96.4184	-38.2915	-91.3587	-36.2821
C0.74	83.93378	77.60294	31.23559	-82.5419	-33.2235	-4.93894	-1.98795	-95.1328	-38.2915	-100.072	-40.2794

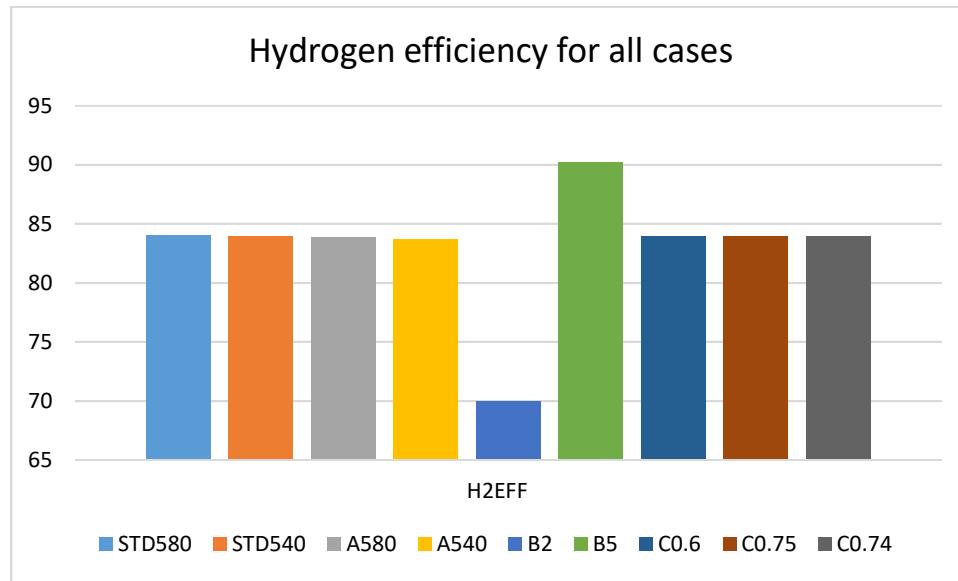


ภาพที่ 4.19 กราฟแสดงค่าตัวแปรสำคัญต่าง ๆ ของทุกกรณีย่อยของกระบวนการ SECLR แบบท่องเดง

จากการภาพและภาพดังกล่าว พบว่า กรณีที่ให้ไฮโดรเจนมากที่สุดอันดับที่ 1 คือ กรณี B5 ซึ่งให้ไฮโดรเจนถึง 3.609193 kmol/s H₂ กรณีที่ให้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่สุดอันดับที่ 1 คือ STD540 (97.4761% Dehydrated H₂) กรณีที่ปล่อย CO₂ น้อยที่สุดอันดับที่ 1 คือ STD580 (0.958809 kmol/s CO₂) กรณีที่ปล่อย CO₂ มากที่สุดอันดับที่ 1 คือ A580 (2.510695 kmol/s) อันดับที่ 2 คือ B5 (2.444736 kmol/s)



ภาพที่ 4.20 กราฟแสดงค่าตัวแปรสำคัญต่าง ๆ ของทุกกรณีย่อยของกระบวนการ SECLR แบบทองแดง



ภาพที่ 4.21 กราฟแสดงประสิทธิภาพทางปริมาณสารสัมพันธ์ของไฮโดรเจน ของทุกรณีย่อย

กระบวนการที่แปลงเป็นไฮโดรเจนตามปริมาณสารสัมพันธ์ได้ดีที่สุด คือ Pseudo SECLR (B5) โดยให้ไฮโดรเจนร้อยละ 90.229825 ของจำนวนโมลตามปริมาณสารสัมพันธ์ กรณีที่ในตอรเจนบริสุทธิ์ที่สุดอันดับที่ 1 คือ C0.6 ($SF1C = 0.6$, Giving 99.9547 % (N3.5) of 5.4 mol N_2) กรณีที่เหลือพลังงานมากที่สุดอันดับที่ 1 คือ A540 (-1247.24 MW) อันดับที่ 2 คือ A580 (-1242.22 MW) อันดับที่ 3 คือ B2 (-1115.84 MW) กรณีที่ขาดพลังงานมากที่สุด คือ STD580 (+131.5047 MW) กรณีที่เหลือพลังงานต่ำสุดไฮโดรเจนมากที่สุดอันดับที่ 1 คือ B2 (-398.74 MJ/kmol) และกรณีที่ขาดแคลนพลังงานต่ำสุดไฮโดรเจนมากที่สุดอันดับที่ 1 คือ STD580 (+39.1296 MJ/kmol) สำหรับการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการที่คุ้มค่าทางพลังงาน และให้กำชัยไฮโดรเจนและในตอรเจนเป็นผลิตภัณฑ์คุณภาพสูงทั้งความบริสุทธิ์และปริมาณหลังการปรับดุลมวล (Rebalance) คือกระบวนการกรณี C

บทที่ 5

สรุปผล

- 5.1 กระบวนการ SECLR เป็นการรวมของการดูดซับและห่วงเคมีเข้าไปในกระบวนการปฏิรูปด้วยไอ้น้ำ มีวัตถุประสงค์เพื่อลดภาระพลังงานและเพิ่มสมรรถนะของกระบวนการปฏิรูปมีเทนด้วยไอน้ำ
- 5.2 ทองแดงมีข้อดีเหนือนินเกลตองที่ มันคายความร้อนทั้งในยามถูกรีดิวช์และออกซิเดช์ ทำให้ลดภาระทางความร้อนของกระบวนการไปได้มาก โดยเฉพาะในเตาปฏิรูป ทำให้เกิดการสะสมความร้อนในของแข็งอย่างต่อเนื่องจนถึงเตาเผาปูน เป็นผลให้กระบวนการมีภาระความร้อนเบาลง
- 5.3 เราได้จำลองผลของชุดการตั้งค่าต่าง ๆ ของ SECLR กรณีมาตรฐาน (ใช้ความร้อนกายณอกต้มไอน้ำ) กรณี A (แยกมีเทนไปเผา 1.55 โมลให้ได้น้ำ 3.1 โมลพร้อมดูดซับ CO₂ ออกไปจากน้ำก่อนเข้าเตาปฏิรูป) กรณี B (แยกมีเทนไปเผา 1.55 โมลเช่นกันแต่ไม่ปล่อย CO₂) และกรณี C (แปรผันการแบ่งมีเทนไปเผาเพื่อต้มน้ำแล้วทำไอเสียให้เย็นก่อนปล่อยทิ้ง)
- 5.4 แล้วเราพบว่าแต่ละชุดการตั้งค่ามีพฤติกรรมแนวโน้มคล้าย ๆ กัน (ยกเว้นกรณี B2) ได้แก่ การมีช่วง Max H₂ประมาณ T_{fr} = 500-600°C การคายซับ CO₂ อย่างสมบูรณ์ ณ อุณหภูมิ 860°C และโอกาสเกิดการเผาไหม้แบบห่วงเคมีเมื่อมี CuO ใน Tear Stream มาตรฐาน
- 5.5 ทว่า ไม่มีกระบวนการที่ดีที่สุดในการจำลองครั้งนี้ แต่ก็มี กระบวนการที่ดีที่สุดของรายตัวแปร อาทิ หากต้องการไฮโดรเจนมาก ขอแนะนำกระบวนการกรณี B5 หากต้องการไฮโดรเจนความบริสุทธิ์สูง ขอแนะนำกระบวนการกรณี STD580 หากไม่ต้องการปล่อย CO₂ ขอแนะนำ STD580 หากเน้นในไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ขอแนะนำกระบวนการกรณี C0.6 (ดูลุมสารแล้ว) หากต้องการพลังงานส่วนเกิน ขอแนะนำกระบวนการกรณี A540 ทว่า พลังงานต่อมวลไฮโดรเจนที่มากที่สุดที่กระบวนการ SECLR จะให้ได้ คือ กรณี B2 ดังนั้นจึงไม่มีกระบวนการที่ดีที่สุด เพราะแต่ละกรณีย่อของกระบวนการ SECLR มีสถานการณ์ที่เหมาะสมต่อการใช้ต่างกัน ในทางอุตสาหกรรมแล้ว กระบวนการกรณี C สอดคล้องกับความเป็นจริงมากที่สุด

บรรณานุกรม

- [1] Tang, M., Xu, L. and Fan, M. “Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review.” *Applied Energy*, 151, 2015, pp.143-156.
- [2] Anonymous. “Diatom Hydrogen.” Diatomic Hydrogen, 24 Nov. 2016, i.pinimg.com/originals/22/0b/01/220b01985f32886cef979a8a03ef0698.png. Accessed 2017-11-24
- [3] Phuluanglue, Agachon, et al. “Simulation of Intensified Process of Sorption Enhanced Chemical- Looping Reforming of Methane: Comparison with Conventional Processes.” *Computers & Chemical Engineering*, vol. 105, 2017, pp. 237–245.
- [4] Xie, Miaomiao, et al. “Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming by in Situ CO 2 Capture on a CaO-Ca₉Al₆O₁₈ Sorbent.” *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 2012, pp. 142–150.
- [5] Federal Alternative Fuels Data Center. “Hydrogen Production and Distribution.” Alternative Fuels Data Center: Hydrogen Production and Distribution, 11 July 2017, www.afdc.energy.gov/fuels/hydrogen_production.html. Accessed 2017-11-24.
- [6] National Renewable Energy Laboratory. “Hydrogen Production and Delivery.” Hydrogen Production and Delivery, 2016, www.nrel.gov/hydrogen/hydrogen-production-delivery.html.
- [7] Jang, Won-Jun, et al. “Combined Steam and Carbon Dioxide Reforming of Methane and Side Reactions: Thermodynamic Equilibrium Analysis and Experimental Application.” *Applied Energy*, vol. 173, 2016, pp. 80–91.
- [8] Udomchoke, Trirat, et al. “Performance Evaluation of Sorption Enhanced Chemical-Looping Reforming for Hydrogen Production from Biomass with Modification of Catalyst and Sorbent Regeneration.” *Chemical Engineering Journal*, vol. 303, 2016, pp. 338–347.

- [9] Rydén, Magnus, and Pedro Ramos. “H₂ Production with CO₂ Capture by Sorption Enhanced Chemical-Looping Reforming Using NiO as Oxygen Carrier and CaO as CO₂ Sorbent.” *Fuel Processing Technology*, vol. 96, 2012, pp. 27–36.
- [10] Pimenidou, P., et al. “High Purity H₂ by Sorption-Enhanced Chemical Looping Reforming of Waste Cooking Oil in a Packed Bed Reactor.” *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 23, 2010, pp. 9279–9286.
- [11] Protasova, Lidia, and Frans Snijkers. “Recent Developments in Oxygen Carrier Materials for Hydrogen Production via Chemical Looping Processes.” *Fuel*, vol. 181, 2016, pp. 75–93.
- [12] Antzara, Andy, et al. “Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production via Chemical Looping Steam Methane Reforming Coupled with in Situ CO₂ Capture.” *Energy Procedia*, vol. 63, 2014, pp. 6576–6589.
- [13] Johnsen, K., et al. “Sorption-Enhanced Steam Reforming of Methane in a Fluidized Bed Reactor with Dolomite as -Acceptor.” *Chemical Engineering Science*, vol. 61, no. 4, 2006, pp. 1195–1202.
- [14] Aspen Team. “Aspen Plus Manual.” *Aspen Physical Property Methods*, University of Mashhad, 2013, profsite.um.ac.ir/~fanaei/_private/Property%20Methods%208_4.htm. Accessed 2017-11-24
- [15] Barelli, L, et al. “Hydrogen Production through Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming and Membrane Technology: A Review.” *Energy*, vol. 33, no. 4, 2008, pp. 554–570.
- [16] Chen, Yuming, et al. “Hydrogen Production through CO₂ Sorption-Enhanced Methane Steam Reforming: Comparison between Different Adsorbents.” *Science China*

Technological Sciences, vol. 54, no. 11, 2011, pp. 2999–3008., doi:10.1007/s11431-011-4587-6.

[17] Harrison P. Sorption-enhanced hydrogen production: A review. *IndEngChem Res*, 2008, 47(2-17): 6486–6501

[18] Lee D K, Baek I H, Yoon W L. Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO₂ removal utilizing the CaO carbonation for H₂ production. *ChemEngSci*, 2004, 59(2-4):931–942

[19] Ochoa-Fernández E, Rusten H K, Jakobsen H A, et al. Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li₂ZrO₃ as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation. *CatalToday*, 2005, 106(1-4): 41–46

[20] Rusten H K, Ochoa-Fernández E, Chen D, et al. Numerical Investigation of sorption enhanced steam methane reforming using Li₂ZrO₃as CO₂-acceptor. *IndEngChem Res*, 2007, 46(2-13): 4435–4443

[21] Kenji E, Takehiko M, Masahiro K. Effect of equilibrium shift by using lithium silicate pellets in methane steam reforming. *Int J HydrogenEnergy*, 2008, 33(2-17): 4555–4559

[22] Reijers H T J, Boon J, Elzinga G D, et al. Modeling study of the sorption-enhanced reaction process for CO₂ capture: II. Application tosteam-methane reforming. *IndEngChem Res*, 2009, 48(2-15): 6975–6982

[23] He F, Wei Y, Li H, Wang H. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming using Ce- based oxygen carriers modified with Fe, Cu, and Mn oxides. *EnergFuel* 2009;23:2095–102.

[24] Jing D, Mattisson T, Ryden M, Hallberg P, Hedayati A, Van Noyen J, et al. Innovative oxygen carrier materials for chemical-looping combustion. *EnergyProc* 2013;37:645–53.

- [25] Johansson Marcus. Screening of oxygen-carrier particles based on iron-,manganese-, copper- and nickel oxides for use in chemical-looping technologies PhD thesis. Göteborg (Sweden):Chalmers University of Technology; 2007.
- [26] de Diego LF, Garcia-Labiano F, Gayan P, Celaya J, Palacios JM, Adanez J. Operation of a 10 kWth-chemical-looping combustor during 200 h with aCuO-Al₂O₃ oxygen carrier. Fuel 2007;86:1036–45.
- [27] Chiron F-X, Patience GS. Kinetics of mixed copper–iron based oxygen carriers for hydrogen production by chemical looping water splitting. Int J Hydrogen Energ 2012;37:10526–38.
- [28] Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, Gayan P, de Diego LF. Progress in chemical looping combustion and reforming technologies. Prog Energ Combust 2012;38:215–82.
- [29] Wongsakulphasatch, Suwimol, et al. “Comparative Study of Fuel Gas Production for SOFC from Steam and Supercritical-Water Reforming of Bioethanol.” International Journal of Hydrogen Energy, vol. 38, 2004, pp. 5555–5562.
- [30] Yartys, V.A. and Lototsky, M.V. AN OVERVIEW OF HYDROGEN STORAGE METHODS. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 2005;172:75–104.
- [31] Trithin QC staff (2018). *Trithin Products Limited*. [online] Trithin.com. Available at: <http://www.trithin.com/gases.php> [Accessed 9 May 2018].

ภาคผนวก

- $y_{H_2} = n_{H_2out} / (n_{H_2out} + n_{COout} + n_{CO2outprod} + n_{CH4out} + n_{H2Oout})$
- $CH_4conv = (n_{CH4in} - n_{CH4out}) / (n_{CH4in}) = 1 - x_{CH4out} / x_{CH4in}$
- ดุลพัลงงานภายในถังปฏิกิริณ์ คำนวณได้จากการค่าความร้อนของสมการเคมีแต่ละสมการ หรือได้จากเอนธอลปีการเกิดรวมของสารเข้าออก reactor 1 ไป แต่ละตัว
- $Er_{xr} = \sum (n_{i,outr} \Delta H_{f0,i}) - \sum (n_{i,inr} \Delta H_{f0,i})$
- สำหรับ Rgibbs
- $G^T = \sum n_i G_i^0 + \sum n_i \ln(f_i^{\wedge} / f_i^0)$
- $n_{CO2main} = n_{CaCO3formed}$
- $E_{tot} = \sum Er_{xr} (3\text{ ฿}) + E_{boil}$
- $n_{CO2fluemin} = (QU / 891 \text{ MJ/kmol}) \text{ in kmol/s}$
- $n_{CO2tot} = n_{CO2main} + n_{CO2outprod} + n_{CO2fluemin}$
- $Q_{pump} = (n_{shs} \text{ kmol/hr})(18 \text{ kg H}_2\text{O} / 1 \text{ kmol})(1 \text{ hr} / 60 \text{ min})(1 \text{ m}^3 / 1000 \text{ kg}) = (n_{shs} \text{ kmol/hr})(18/60,000)$
- $\Delta W = 0.85 * W_{sl} + W_{msc} / 0.85$
- ค่าความร้อนสมการเคมีทั้งหมด ถูกคำนวณผ่านบริการเว็บ “Wolfram Alpha”
- $CH_4conv = (n_{CH4in} - n_{CH4out}) * (100/n_{CH4in})$
- $yH_2 = n_{H_2, \#30} / \sum n_{\#30}$
- $H_2eff = (n_{H_2, \#30}) / (n_{H_2, stoic})$; โดยที่ $n_{H_2, stoic} = 4$
- $yN_{2, actual} = n_{N_2} / (n_{N_2} + n_{Ar} + n_{CO_2})$
- $yN_{2, dAr} = n_{N_2} / (n_{N_2} + n_{CO_2})$